

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>7</b>
<b>1 Collision atome - agrégat moléculaire : une situation originale pour l'étude des interactions particules - matière et la fragmentation de systèmes de taille finie.</b>	<b>11</b>
1.1 Introduction . . . . .	11
1.2 La physique des agrégats . . . . .	13
1.2.1 Différents types d'agrégats . . . . .	13
1.2.2 Les agrégats moléculaires d'hydrogène . . . . .	14
1.3 Fragmentation d'agrégats . . . . .	16
1.3.1 Fragmentation d'agrégats d'hydrogène induite par collision avec un atome à haute vitesse . . . . .	17
1.3.2 Collision avec un atome : distribution en taille des fragments chargés . . .	18
1.3.3 Collision avec un agrégat : multifragmentation et loi de puissance . . . . .	18
1.4 Problématique . . . . .	23
<b>Bibliographie</b>	<b>24</b>
<b>2 Les dispositifs expérimentaux</b>	<b>27</b>
2.1 Production du faisceau d'agrégats d'hydrogène ionisés $H_n^+$ . . . . .	27
2.1.1 Production des agrégats . . . . .	28
2.1.2 Accélération des agrégats . . . . .	28
2.1.2.a L'accélérateur Cockroft-Walton . . . . .	28
2.1.2.b Le post-accélérateur RFQ . . . . .	28
2.2 Production du faisceau d'ions $H^+$ , $H_2^+$ , $H_3^+$ et d'atomes H ou de molécules $H_2$ . .	30
2.2.1 La source d'ions . . . . .	30
2.2.2 Mise en forme du faisceau . . . . .	30
2.3 Dispositif expérimental de l'expérience "Fragmentation d'agrégats d'hydrogène et fragmentation des entités moléculaires $H_3^+$ et $H_2$ " . . . . .	32

2.3.1	Définition du faisceau et système d'échantillonnage . . . . .	32
2.3.1.a	Les agrégats d'hydrogène . . . . .	32
2.3.1.b	Les ions moléculaires et les entités neutres . . . . .	33
2.3.2	La cible : jet effusif d'hélium ou de fullerène . . . . .	34
2.3.2.a	Jet d'hélium . . . . .	34
2.3.2.b	Jet de fullerène C <sub>60</sub> . . . . .	34
2.3.2.c	Régime de collision unique . . . . .	34
2.3.3	Le dispositif d'analyse des fragments . . . . .	35
2.3.3.a	La chambre d'analyse magnétique . . . . .	35
2.3.3.b	Détection des fragments chargés de grande taille ; agrégats H <sub>p</sub> <sup>+</sup> avec p ≥ 5 . . . . .	36
2.3.3.c	Détection des ions atomiques ou moléculaires (H <sup>+</sup> , H <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> <sup>+</sup> , H <sub>3</sub> <sup>+</sup> ) . . . . .	36
2.3.3.d	Détection des fragments neutres . . . . .	37
2.3.4	Système d'acquisition . . . . .	39
2.3.4.a	Organigramme du système d'acquisition . . . . .	39
2.3.4.b	Programme d'acquisition . . . . .	41
2.3.4.c	Constitution du fichier d'analyse . . . . .	43
2.4	Dispositif expérimental de l'expérience "Impact de protons et d'atomes d'hydro- gène rapides sur des molécules d'eau" . . . . .	44
2.4.1	La cible : jet effusif de vapeur d'eau . . . . .	45
2.4.2	Détection de l'état de charge final du projectile . . . . .	45
2.4.3	Analyse par temps de vol des fragments chargés issus de la cible . . . . .	46
2.4.3.a	Description du dispositif de temps de vol . . . . .	46
2.4.3.b	Plan de focalisation . . . . .	47
2.4.3.c	Choix des potentiels . . . . .	48
2.4.3.d	Estimation du temps de vol pour les divers fragments chargés . . . . .	49
2.4.3.e	Estimation des fluctuations en temps intrinsèques au dispositif . . . . .	50
2.4.4	Système d'acquisition . . . . .	53
2.4.4.a	Chaîne électronique liée à la détection de l'état de charge final du projectile . . . . .	53
2.4.4.b	Chaîne électronique liée à la détection des ions issus de l'ionisa- tion de la molécule d'eau . . . . .	53
2.4.4.c	Module "mesure du temps" : TDC . . . . .	55
2.4.4.d	Mesure du temps . . . . .	56
2.4.4.e	Description d'un événement . . . . .	57

<b>Bibliographie</b>	<b>60</b>
----------------------	-----------

<b>3 Etude des collisions à haute vitesse sur un atome d'hélium de <math>H_3^+</math> et <math>H_2</math>, constituants de l'agrégat d'hydrogène</b>	<b>63</b>
3.1 Généralités . . . . .	63
3.1.1 Approche expérimentale . . . . .	63
3.1.2 Approche théorique . . . . .	65
3.2 Processus de changement de charge du proton et de l'atome d'hydrogène . . . . .	68
3.2.1 Section efficace de processus de changement de charge . . . . .	68
3.2.1.a Les différents canaux . . . . .	68
3.2.1.b Principe de mesure des sections efficaces . . . . .	69
3.2.1.c Domaine d'épaisseur du régime de collision unique vis-à-vis des processus de changement de charge . . . . .	70
3.2.2 Dépendance des sections efficaces de processus de changement de charge avec la vitesse . . . . .	73
3.2.2.a Capture électronique par un proton ou un atome d'hydrogène . .	73
3.2.2.b Perte électronique par un atome d'hydrogène . . . . .	74
3.2.3 Conclusion . . . . .	75
3.3 Collision de l'ion moléculaire $H_3^+$ avec un atome d'hélium : capture et excitation électronique pouvant aller jusqu'à l'ionisation . . . . .	77
3.3.1 Section efficace totale de destruction . . . . .	77
3.3.2 Les canaux de destruction de l'ion $H_3^+$ identifiables dans notre expérience	78
3.3.3 Méthode de mesure des sections efficaces . . . . .	80
3.3.4 Caractérisation des entités neutres pour les canaux de capture . . . . .	80
3.3.5 Caractérisation des entités neutres pour les canaux de dissociation . . . . .	82
3.3.6 Evolution des sections efficaces avec la vitesse de l'ion $H_3^+$ . . . . .	83
3.3.7 La simple capture électronique à une vitesse intermédiaire ( $\sim 1.4 v_o$ ) ne donnant que des fragments neutres . . . . .	86
3.4 Collision de la molécule de dihydrogène $H_2$ avec un atome d'hélium : capture et excitation électronique pouvant aller jusqu'à l'ionisation . . . . .	89
3.4.1 Les différents canaux de destruction de la molécule . . . . .	89
3.4.2 Caractérisation du canal de dissociation $H_2 \rightarrow 2H$ . . . . .	89
3.4.3 Sections efficaces . . . . .	90
3.4.4 Collision entre une molécule de $H_2$ et un atome d'hélium : états d'excitation accessibles . . . . .	90
3.5 Conclusion . . . . .	94
<b>Bibliographie</b>	<b>96</b>

<b>4</b>	<b>Fragmentation d'agrégats moléculaires d'hydrogène induite par collision avec un atome à haute vitesse</b>	<b>101</b>
4.1	Multifragmentation des agrégats moléculaires d'hydrogène . . . . .	101
4.1.1	Les différents canaux de fragmentation observés . . . . .	101
4.1.2	Mesure des sections efficaces totales de destruction . . . . .	103
4.1.3	Mesure des sections efficaces des différents canaux de destruction . . . . .	104
4.1.4	Distribution en taille des fragments chargés . . . . .	106
4.1.5	Caractéristiques de la fragmentation des agrégats d'hydrogène . . . . .	108
4.1.5.a	Interactions entre l'atome et des constituants moléculaires de l'agrégat . . . . .	108
4.1.5.b	La fragmentation induite par collision à haute vitesse : deux échelles de temps . . . . .	108
4.2	Première étape de la fragmentation des agrégats : capture électronique ou excitation électronique pouvant aller jusqu'à l'ionisation de constituants de l'agrégat . .	110
4.2.1	Modélisation de la collision atomique avec les constituants de l'agrégat . .	110
4.2.2	Comparaison du modèle avec l'expérience : section efficace totale de destruction . . . . .	113
4.2.3	Multiplicité en ions . . . . .	114
4.2.4	Capture électronique . . . . .	116
4.2.5	Dissociation sans ionisation . . . . .	117
4.2.6	Ionisation d'un seul constituant de l'agrégat . . . . .	120
4.2.7	Nombre de collisions atome-molécule au sein de l'agrégat . . . . .	122
4.3	Deuxième étape : la relaxation de l'agrégat excité . . . . .	123
4.3.1	Problématique . . . . .	123
4.3.2	Relaxation après ionisation de l'agrégat . . . . .	123
4.3.2.a	Ionisation de molécules de $H_2$ en $H_2^+$ . . . . .	124
4.3.2.b	Ionisation dissociative d'une molécule de $H_2$ en $H^+ + H$ . . . . .	127
4.3.2.c	Relaxation résultant de la réactivité intra-agrégat . . . . .	130
4.3.3	Relaxation de l'agrégat après excitation sans ionisation . . . . .	136
4.3.3.a	Distribution en taille des agrégats résiduels . . . . .	136
4.3.3.b	Différents mécanismes de dissociation de l'agrégat excité . . . . .	138
4.4	Conclusion . . . . .	142
	<b>Bibliographie</b>	<b>145</b>
<b>5</b>	<b>Analyse statistique de la fragmentation d'agrégats moléculaires d'hydrogène induite par collision à haute vitesse avec un atome : changement d'état et</b>	

<b>comportement critique pour un système de taille finie</b>	<b>149</b>
5.1 Développements théoriques . . . . .	149
5.1.1 Position du problème . . . . .	149
5.1.2 Systèmes macroscopiques présentant des singularités thermodynamiques .	151
5.1.2.a Comportement critique et transition de phase . . . . .	151
5.1.2.b Etude dans l'ensemble canonique . . . . .	151
5.1.2.c Etude microcanonique . . . . .	153
5.1.2.d Le modèle de Fisher . . . . .	155
5.1.2.e Caractéristiques d'un comportement critique . . . . .	156
5.1.3 Le modèle de percolation . . . . .	158
5.1.3.a Transition de percolation pour un système de taille infinie . . . .	158
5.1.3.b Réminiscence du comportement critique . . . . .	159
5.1.4 Transition de phase et changement d'état pour un système de taille finie .	161
5.1.4.a Recherche d'une définition . . . . .	162
5.1.4.b Différenciations microcanonique et canonique . . . . .	164
5.1.4.c Comportement critique . . . . .	165
5.1.4.d Transition solide-liquide des agrégats métalliques . . . . .	167
5.1.4.e Fragmentation des noyaux atomiques . . . . .	168
5.1.4.f Le problème de l'équilibre dans le cas de la fragmentation . . . .	168
5.2 Comparaison de la fragmentation des agrégats d'hydrogène avec des modèles de percolation . . . . .	171
5.2.1 Distribution en taille des amas . . . . .	171
5.2.2 Etude des corrélations entre la taille du plus gros fragment et la multiplicité	172
5.2.3 Modèle de percolation avec deux types de liaison . . . . .	176
5.2.4 Conclusion . . . . .	179
5.3 Fragmentation d'agrégats d'hydrogène et changement d'état thermodynamique .	180
5.3.1 Energie d'excitation dans l'étape de collision . . . . .	180
5.3.1.a Estimation de l'énergie . . . . .	180
5.3.1.b Distribution en taille des fragments chargés . . . . .	182
5.3.2 Température relative du système avant sa fragmentation . . . . .	185
5.3.2.a Dynamique moléculaire et loi de Fisher . . . . .	185
5.3.2.b Estimation de la température relative . . . . .	187
5.3.3 Courbes caloriques de la fragmentation des agrégats d'hydrogène . . . . .	188
5.3.4 Fragmentation d'agrégats d'hydrogène et comportement critique . . . . .	190
5.4 Conclusion . . . . .	194

<b>Bibliographie</b>	<b>196</b>
----------------------	------------

<b>6</b>	<b>Au delà de la fragmentation des agrégats d'hydrogène</b>	<b>199</b>
6.1	Inactivation cellulaire et transformation cellulaire . . . . .	200
6.1.1	Courbe de survie cellulaire : évolution avec la dose . . . . .	200
6.1.2	Survie cellulaire : évolution avec l'énergie incidente . . . . .	202
6.1.3	Etapes de l'inactivation ou de la transformation cellulaire . . . . .	204
6.2	Fragmentation d'agrégats de molécules biologiques induite par une collision avec un proton à haute vitesse . . . . .	206
6.3	Interaction entre une molécule d'eau et un proton à grande vitesse . . . . .	208
6.3.1	Etude du pouvoir d'arrêt . . . . .	208
6.3.2	Etude de la production d'ions résultant de collisions entre des molécules d'eau et des protons ou des atomes d'hydrogène rapides . . . . .	209
6.3.3	Grandeurs mesurables avec notre dispositif expérimental . . . . .	211
6.4	Ions résultant de la collision entre une molécule d'eau et un proton rapide . . . .	212
6.4.1	Calibration et analyse des données . . . . .	212
6.4.2	Sections efficaces partielles . . . . .	212
6.4.3	Ionisation directe et capture électronique . . . . .	213
6.4.3.a	Sections efficaces totales . . . . .	214
6.4.3.b	Sections efficaces partielles . . . . .	215
6.5	Ionisation de molécules d'eau induite par collision avec des atomes d'hydrogène .	218
6.5.1	Calibration et analyse des données . . . . .	218
6.5.2	Sections efficaces des différents ions après la collision . . . . .	218
6.5.3	Ionisation sans et avec perte électronique . . . . .	219
6.5.3.a	Section efficace totale . . . . .	220
6.5.3.b	Sections efficaces partielles . . . . .	221
6.6	Echange de charge du projectile . . . . .	223
6.6.1	Evolution des échanges de charge avec l'énergie incidente du projectile . .	223
6.6.2	Ionisation de l'eau et nature du projectile en milieu condensé . . . . .	223
6.7	Conclusion . . . . .	229
	<b>Bibliographie</b>	<b>230</b>
	<b>Conclusion</b>	<b>233</b>
<b>A</b>	<b>Annexe du chapitre 4</b>	<b>237</b>

# Introduction

Le phénomène de fragmentation se manifeste dans de nombreux systèmes, depuis les grandes structures de l'univers jusqu'aux collisions entre noyaux atomiques en passant par le monde mésoscopique des polymères. L'existence de classes d'universalité regroupant les phénomènes de fragmentation à l'instar des phénomènes critiques ou de certains processus d'agrégation est un problème ouvert. Les agrégats d'atomes et de molécules constituent des exemples de systèmes finis très prometteurs pour de telles études.

De nombreux travaux sur la fragmentation d'agrégats ont été réalisés, la fragmentation pouvant être induite par diverses excitations : absorption de photons, collision avec un électron ou un atome. En effet, l'étude des mécanismes conduisant à la fragmentation de ces systèmes atomiques ou moléculaires apporte des informations essentielles quant à la compréhension de la stabilité et de la structure de ces agrégats mais aussi sur la dynamique après irradiation dans la matière.

Plus particulièrement, les travaux du groupe Interactions Particule - Matière (IPM) de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon sur la collision agrégat-atome à haute vitesse ( $\sim c/100$ ) ont mis en évidence la "multifragmentation" d'agrégats d'hydrogène chargés ( $H_n^+ : H_3^+(H_2)_m$ ) : la fragmentation de l'agrégat, multi-ionisé lors de la collision, s'accompagne d'un réarrangement conduisant à la production de fragments ne préexistant pas dans cet agrégat.

Parallèlement aux enjeux liés à la dynamique de la matière sous irradiation, l'expérience de collision agrégat-atome à haute vitesse avait été conçue pour répondre à une question fondamentale de la physique statistique soulevée notamment par la physique nucléaire : peut-on décrire la fragmentation en terme de transition de phase d'un système fini ? En effet, de nombreux problèmes se posent vis-à-vis de la caractérisation de ces transitions et des comportements critiques éventuellement associés.

L'étude de la distribution en taille des fragments a été réalisée pour différentes tailles d'agrégats et pour deux types de cible : atome d'hélium et agrégat de fullerène ( $C_{60}$ ). Pour des collisions agrégat-atome, la distribution en taille des fragments chargés présente une structure bimodale. Cette structure est observée quelle que soit la taille de l'agrégat incident. Pour l'ensemble de ces distributions, on obtient la même courbe lorsqu'on reporte les sections efficaces de

production des fragments en fonction de la taille normalisée  $p/n$  du fragment de taille  $p$ , ce qui est la caractéristique d'une distribution présentant une loi d'échelle. Pour des collisions d'agrégats d'hydrogène avec des agrégats de fullerène, la distribution en taille des fragments chargés est différente : elle décroît avec la taille du fragment selon une loi de puissance dont la valeur de l'exposant est 2.6.

Ces différentes caractéristiques ont été les premières indications de l'existence d'un comportement critique et ont constitué le point de départ de notre démarche pour décrire le processus de fragmentation d'un agrégat en terme de changement d'état thermodynamique. En effet, de telles distributions en taille sont prédites par le modèle de Fisher, modèle développé pour décrire l'évolution de la distribution en taille d'un système présentant un changement d'état liquide-gaz du second ordre. Par ailleurs de telles distributions ont été observées pour la fragmentation de noyaux atomiques. Ces analogies de comportements vis-à-vis des distributions en taille nous ont conduits à rechercher des indices qui nous permettraient de caractériser la fragmentation en terme de changement d'état. Des questions équivalentes se posent en ce qui concerne l'existence et la mise en évidence d'un comportement critique dans la fragmentation de systèmes de taille finie.

Dans ce mémoire de thèse les deux principaux thèmes qui ont été développés sont d'une part, l'étude des mécanismes conduisant à la multifragmentation des agrégats moléculaires, d'autre part, la mise en évidence, à partir de l'analyse des données expérimentales, d'un comportement critique et d'un changement d'état, pour ces systèmes de taille finie.

Il est rapidement apparu que ces deux analyses nécessitent, pour être plus fines, une étude des canaux de fragmentation des constituants isolés des agrégats d'hydrogène ( $H_2$  et  $H_3^+$ ) par collision avec un atome à la même vitesse. Par ailleurs, parmi les thèmes qui sont développés dans le laboratoire, l'un concerne plus particulièrement l'étude de la fragmentation d'agrégats de molécules d'intérêt biologique, et ce, dans la perspective d'obtenir des informations sur les effets des rayonnements ionisants dans les systèmes biologiques. Aussi, le développement expérimental a été étendu à l'étude de la fragmentation de molécules d'eau induite par impact de protons ou d'atomes d'hydrogène rapides. L'ensemble des résultats de la fragmentation des agrégats d'hydrogène montrent, en effet, que ce travail doit constituer une étape importante pour comprendre la fragmentation d'agrégats de molécules d'intérêt biologique et en particulier de molécules d'eau.

Aussi, ce mémoire de thèse s'articule autour de six chapitres :

Le premier chapitre fait l'objet d'une présentation des agrégats d'hydrogène chargés, des premiers résultats du groupe sur la fragmentation de ces systèmes et de la problématique de ce mémoire de thèse.



Dans le deuxième chapitre, nous décrivons les différents dispositifs expérimentaux permettant l'étude de la fragmentation des agrégats moléculaires d'hydrogène et de la fragmentation des entités moléculaires  $H_2$  et  $H_3^+$ . Sont exposés les techniques de production et d'accélération des faisceaux d'agrégats d'hydrogène et de  $H_2$  et  $H_3^+$ , les dispositifs de fragmentation et de détection de fragments ainsi que le système d'acquisition. Dans ce même chapitre nous présentons également les derniers développements du dispositif expérimental permettant l'étude de l'ionisation de molécules d'eau par impact de protons et d'atomes d'hydrogène à haute vitesse.

Dans le troisième chapitre nous présentons l'étude des différents processus résultant de collisions à haute vitesse sur un atome d'hélium des entités moléculaires  $H_3^+$  et  $H_2$ , constituants des agrégats d'hydrogène chargés. Les résultats décrits dans ce chapitre sont d'une grande importance pour la compréhension des mécanismes conduisant à la multifragmentation des agrégats moléculaires et pour l'analyse statistique de ce phénomène.

Dans le quatrième chapitre, nous reportons des caractéristiques de la multifragmentation des agrégats d'hydrogène chargés. Sont présentées les analyses portant sur les deux étapes de la fragmentation : l'étape d'excitation du système au cours de la collision et l'étape de relaxation des constituants de l'agrégat excité. Cette approche met en évidence des corrélations entre la nature des excitations et les modes de relaxation du système.

Dans le cinquième chapitre, nous présentons une analyse très détaillée des données pour faire ressortir des éléments caractéristiques mettant en évidence un changement d'état et un comportement critique dans la fragmentation des agrégats d'hydrogène chargés. Après avoir exposé les travaux développés autour des transitions de phase pour des systèmes de taille finie, nous présentons, dans le cadre de la fragmentation des agrégats d'hydrogène, des études comparatives avec des modèles de percolation de lien. Ces analyses donnent des informations complémentaires sur la caractérisation d'un comportement critique. D'autre part, la recherche d'une courbe calorique (évolution de la température en fonction de l'énergie déposée dans le système) permet d'aborder la description de la fragmentation des agrégats d'hydrogène en terme de changement d'état thermodynamique de ces systèmes de taille finie.

Enfin, le dernier chapitre expose la problématique du nouveau projet qui est actuellement développé dans le laboratoire. Nous présentons l'adaptation du dispositif à l'étude de la fragmentation de molécules biologiques ainsi que les premiers résultats obtenus avec la molécule d'eau.



# Chapitre 1

## Collision atome - agrégat moléculaire : une situation originale pour l'étude des interactions particules - matière et la fragmentation de systèmes de taille finie.

### 1.1 Introduction

Une particule massique se déplaçant dans la matière perd progressivement son énergie cinétique au cours de son parcours. Nous considérons ici, sauf mention contraire, des projectiles de masse supérieure ou égale à celle du proton et de charge électrique quelconque. Par matière, nous entendons des systèmes macroscopiques sous divers états (solide, liquide, gaz). Les pertes d'énergie entre une particule massique et la matière sont bien illustrées par le pouvoir d'arrêt d'un projectile initialement ionique dans un milieu donné (cf Figure 1.1).

Cette perte d'énergie cinétique dans la matière traversée se fait par un très grand nombre d'interactions entre le projectile et les atomes ou molécules du milieu, chacune d'elles correspondant à un faible échange d'énergie (quelques eV). D'un point de vue microscopique, la particule massique cède son énergie par deux types de processus :

- des collisions inélastiques impliquant des électrons de la cible et/ou ceux du projectile (s'il en possède) et conduisant à l'ionisation ou l'excitation des partenaires de collision. Ces processus électroniques interviennent pour de grandes énergies incidentes du projectile et donnent lieu au maximum du pouvoir d'arrêt.

- des collisions élastiques sur les atomes de la cible sans modification de l'état des deux partenaires de la collision. Ces processus collisionnels interviennent à plus basse énergie incidente.

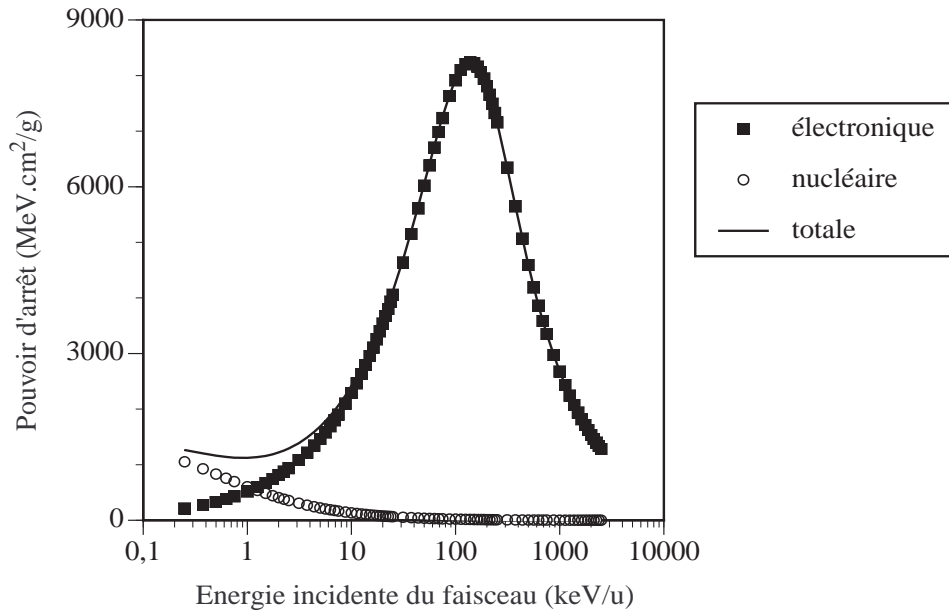


FIG. 1.1: Pouvoir d'arrêt d'un ion  $\text{He}^{2+}$  dans un gaz d'hydrogène en fonction de l'énergie incidente de l'ion d'après le programme ASTAR [1]. Les carrés et les cercles représentent les composantes respectivement électronique et nucléaire du pouvoir d'arrêt total (trait plein).

Du point de vue macroscopique, outre le ralentissement (voir l'arrêt) du projectile, les conséquences de ces processus sont multiples et dépendent de la nature du milieu. Dans un solide, ces processus physiques qui s'opèrent extrêmement rapidement ( $< 10^{-12}\text{s}$ ) sont à l'origine de défauts, voir de profondes modifications de phase structurale [2]. Dans un liquide, elles peuvent, sur des échelles de temps plus longues ( $> 10^{-12}\text{s}$ ), induire des modifications des propriétés chimiques du système (observations de corps ne préexistant pas dans le milieu après radiolyse des liquides) [3]. Pour un milieu organique, ce sont les propriétés biologiques, sur une échelle de temps supérieure à la seconde et pouvant atteindre plusieurs années, qui peuvent être affectées (application à la protonthérapie ou à l'hadronthérapie) [4].

La compréhension des divers mécanismes physiques, chimiques, voir biologiques, intervenant à la suite d'interactions entre particules massives et matière reste un enjeu de la communauté scientifique. Les agrégats, ensembles de quelques unités à plusieurs centaines d'atomes liés entre eux sont des systèmes finis particulièrement bien adaptés pour étudier et comprendre les tout premiers processus physiques intervenant à l'échelle moléculaire d'un rayonnement ionisant sur la matière. En effet, l'étude de l'excitation et de la relaxation d'agrégats, après une collision avec un atome, pourrait apporter des informations visant à établir un lien entre les connaissances portant sur les collisions entre atomes et celles portant sur les propriétés macroscopiques des milieux après irradiation.

## 1.2 La physique des agrégats

### 1.2.1 Différents types d'agrégats

La physique des agrégats cherche à établir un lien entre la physique atomique ou moléculaire et la physique de la matière condensée (physique du solide ou des liquides), c'est-à-dire entre le microscopique et le macroscopique. On peut définir différentes familles d'agrégats suivant le type d'interactions :

- les agrégats ioniques :

Les électrons restent localisés sur les atomes ou les molécules mais l'interaction entre les différents constituants de l'agrégat est de nature ionique. Les interactions sont de type coulombienne entre les sites chargés positivement et ceux chargés négativement dans l'agrégat. L'énergie de liaison est de l'ordre de quelques électronvolts. L'exemple typique est  $(\text{NaCl})_n$  [5,6].

- les agrégats covalents :

Les électrons sont partiellement délocalisés, comme pour les semi-conducteurs, et la liaison est de type covalente. L'énergie de liaison est comprise entre 1 à 5 eV. L'agrégat de fullerène  $\text{C}_{60}$  est un exemple caractéristique de cette famille d'agrégats [7–9].

- les agrégats métalliques :

Leur cohésion est assurée, comme dans les métaux conducteurs, par l'interaction électrostatique entre les électrons de valence délocalisés sur l'ensemble de l'agrégat et les atomes ionisés. L'énergie de liaison varie de 0.5 eV pour les alcalins [10–13] à quelques eV pour les métaux polyvalents [14–16].

En plus de ces trois catégories d'agrégats qui font, en quelque sorte, le pont entre la physique atomique ou moléculaire et la physique du solide, il existe une dernière catégorie d'agrégats qui nous concerne plus particulièrement et qui fait le lien entre la physique atomique ou moléculaire et la physique des liquides :

- les agrégats de Van der Waals :

Ce sont des amas de particules liées par des interactions dispersives ou dipolaires (permanentes ou induites). Les électrons sont localisés sur les atomes ou les molécules constituant l'agrégat. Dans cette catégorie, se rangent les agrégats de gaz rares ou les agrégats moléculaires [17–20]. Les agrégats d'hydrogène auxquels nous nous sommes intéressés font partie de cette catégorie.

### 1.2.2 Les agrégats moléculaires d'hydrogène

Les agrégats d'hydrogène peuvent exister sous deux formes avec des structures très différentes : d'un côté les neutres, de l'autre les chargés.

Dans le cas des agrégats d'hydrogène neutres, c'est la molécule  $H_2$  qui est le constituant de base. La cohésion de l'agrégat résulte de l'interaction  $H_2$ - $H_2$  de type Van der Waals. La liaison est due à l'interaction électrostatique instantanée (la molécule  $H_2$  ayant un moment dipolaire nul). Cette interaction attractive est faible et de courte portée puisque le terme prépondérant, dit de dispersion, évolue en  $1/R^6$ . Ceci conduit à envisager une structure compacte pour les agrégats de ce type.

Dans les agrégats chargés, deux effets supplémentaires apparaissent, les énergies de polarisation (les molécules de dihydrogène sont polarisées) et la délocalisation du défaut d'électron, ce qui entraîne une plus grande stabilité. Les résultats expérimentaux relatifs à la production d'agrégats chargés  $H_n^+$  ont montré, que quels que soient les modes de production, les agrégats de taille impaire sont beaucoup plus nombreux que ceux de taille paire. C'est ce que l'on constate notamment dans la production d'agrégats par impact électronique sur une cible d'hydrogène solide [21] ou dans les jets supersoniques [22,23]. La proportion d'agrégats de taille paire est  $10^3$  à  $10^4$  fois plus faible que celle de taille impaire. C'est pourquoi nous ne nous intéressons qu'aux agrégats de taille impaire.

Des calculs ab initio (Hartree-Fock(HF) avec Interaction de Configuration (IC)) ont permis d'obtenir la structure de l'état fondamental des agrégats  $H_n^+$  de petite taille par minimisation de la surface de potentiel [24–31]. Le principe du calcul ab initio consiste à résoudre l'équation de Schrödinger pour un système de  $n$  protons et  $n-1$  électrons dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. On détermine, par un calcul HF (avec IC), l'énergie totale et la fonction d'onde associée. Pour cette fonction d'onde, on calcule les dérivées premières de l'énergie totale par rapport aux déplacements des noyaux (gradient de l'énergie). Si ce gradient est inférieur à une limite donnée, la structure de départ est, dans une limite fixée, un extremum de la surface d'énergie potentielle de l'agrégat. S'il est supérieur, on modifie la géométrie de départ compte tenu du gradient d'énergie et un nouveau calcul de la fonction d'onde, de l'énergie totale, et de son gradient, est effectué. La géométrie de départ est décrite comme un ensemble de molécules de dihydrogène entourant un coeur ionique  $H_3^+$ .

Les structures géométriques sont reportées sur la Figure 1.2 pour les agrégats  $H_5^+$  à  $H_{13}^+$  [26–29]. La distance  $R$  entre les protons du coeur  $H_3^+$  est de  $0.875 \text{ \AA}$ , celle  $P$  des protons dans les molécules  $H_2$  étant de l'ordre de  $0.74 \text{ \AA}$ . La distance  $D$  entre les molécules  $H_2$  et le coeur ionique  $H_3^+$  est de l'ordre de  $1.6 \text{ \AA}$  pour les agrégats de taille inférieure ou égale à 9 unités atomiques. Les agrégats plus gros peuvent être décrits comme une nucléation de molécules  $H_2$  autour d'un coeur  $H_9^+$  faiblement déformé. La distance  $L$  entre ces molécules supplémentaires et

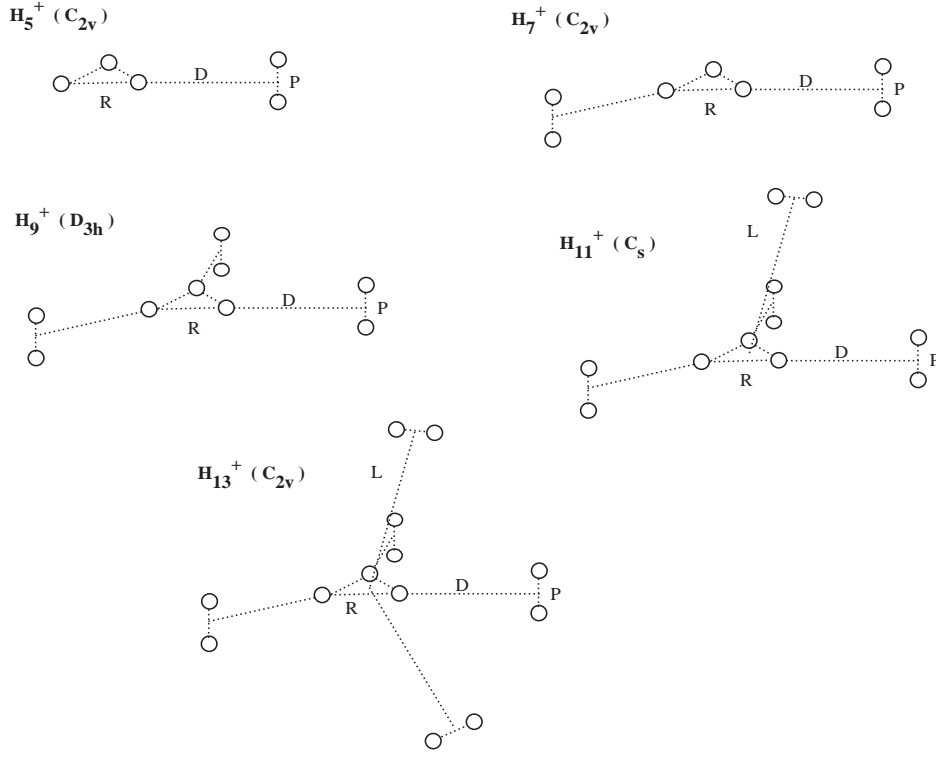


FIG. 1.2: Structures géométriques des agrégats  $H_5^+$ ,  $H_7^+$ ,  $H_9^+$ ,  $H_{11}^+$  et  $H_{13}^+$  [26–28].

le coeur ionique  $H_3^+$  est de l'ordre de 2.8 Å. Il a été montré que l'agrégat  $H_{15}^+$  admet plusieurs structures [29]. Récemment, les calculs de ces structures ont été confirmés par une méthode Monte-Carlo quantique [32,33] et étendus pour des agrégats de plus grande taille. Compte tenu de cette étude sur les structures géométriques, on peut écrire les agrégats d'hydrogène sous la forme  $H_3^+(H_2)_m$ .

Un travail expérimental concernant ces structures a été réalisé par M. Okumura et al. [34] qui ont étudié la dissociation de différents agrégats  $H_n^+$  par spectroscopie infrarouge. L'énergie du photon absorbé étant supérieure à l'énergie de dissociation de l'agrégat et voisine du premier niveau de vibration excité de  $H_2$ , la dissociation de l'agrégat par un photon résulte donc de l'excitation initiale d'une molécule de l'agrégat. La variation des fréquences d'absorption par les molécules de dihydrogène de l'agrégat en fonction de la taille de l'agrégat est reportée dans la Figure 1.3 .

Nous avons reporté sur cette même figure les valeurs théoriques obtenues par un calcul ab initio de type Hartree-Fock [26–29]. On remarque que la variation de la fréquence en fonction de la taille à la même allure que dans l'étude expérimentale. Il est clair que les fréquences mesurées, inférieures à la fréquence de vibration de la molécule  $H_2$  isolée, mettent en évidence

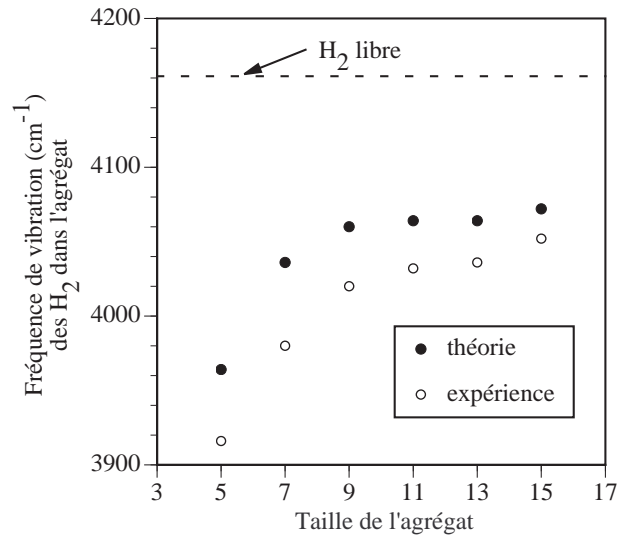


FIG. 1.3: Fréquence d'absorption des molécules  $H_2$  (associée aux molécules  $H_2$  les plus proches de l'ion  $H_3^+$ ) en fonction de la taille  $n$  de l'agrégat  $H_n^+$ . Valeurs expérimentales [34] et valeurs théoriques [26–29]. Trait en pointillé : fréquence d'absorption de la molécule  $H_2$  isolée.

l'influence de la charge du coeur ionique  $H_3^+$ , influence qui est d'autant plus grande que la taille de l'agrégat est plus faible. Ainsi dans l'agrégat  $H_5^+$ , la molécule de dihydrogène est fortement perturbée : la fréquence observée pour la molécule  $H_2$  dans  $H_5^+$  est la plus faible.

Si on considère maintenant l'énergie de dissociation correspondant à la perte d'une molécule, que l'on peut comparer à la mesure d'enthalpie de la réaction  $H_n^+ \rightarrow H_{n-2}^+ + H_2$ , on constate une similitude entre les résultats expérimentaux et théoriques [35–37]. Ainsi sur la Figure 1.4 les courbes associées à l'énergie de dissociation en fonction du nombre  $m$  de molécules de dihydrogène dans l'agrégat ont même allure. Les résultats, notamment la forte décroissance de l'énergie de dissociation avec la taille pour les petits agrégats, confirment de façon nette la description théorique des agrégats d'hydrogène chargés.

### 1.3 Fragmentation d'agrégats

Les premiers travaux de recherche sur les agrégats ont été consacrés à l'étude de leur stabilité et de leur structure. La caractérisation de ces propriétés passe par l'étude de la réponse du système à une perturbation donnée. Ainsi ont été développées différentes méthodes expérimentales qui se caractérisent par les procédés utilisés pour déposer de l'énergie dans l'agrégat : impact électronique [38,39], absorption de photons [40,41], collision avec un atome à basse [42–47] et haute vitesse [48–54].

L'excès d'énergie apporté par ces perturbations se traduit souvent par la fragmentation de l'agrégat (les résultats de la Figure 1.4 en sont un exemple). Très rapidement des groupes



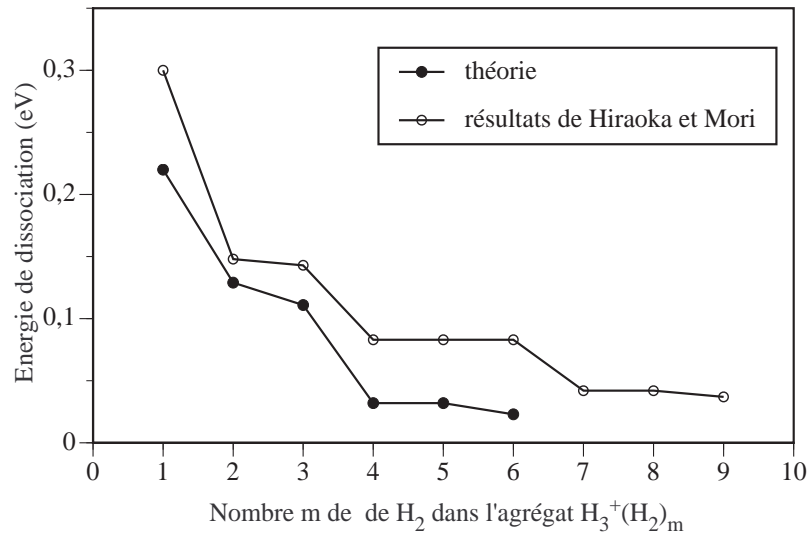


FIG. 1.4: Valeurs expérimentales et théoriques des énergies de dissociation.

de recherche se sont orientés vers l'étude des processus conduisant à la fragmentation de ces systèmes. Il est alors apparu que ce phénomène est caractérisé par différents processus : dissociation unimoléculaire séquentielle [55,56], fission [40,41,45], multifragmentation [48,49,52,57,58], multiionisation [50,52,53], dissociation à la suite d'une capture électronique [54].

### 1.3.1 Fragmentation d'agrégats d'hydrogène induite par collision avec un atome à haute vitesse

L'étude de la fragmentation d'agrégats d'hydrogène par collision avec un atome rapide (60 keV/u) constitue une grande part du travail présenté dans ce mémoire. La connaissance des mécanismes conduisant à l'excitation du système étudié est cruciale pour l'interprétation des données destinées à caractériser la fragmentation de l'agrégat. C'est pourquoi la valeur de la vitesse relative de collision ( $\sim c/100$ ) a été choisie. En effet, dans les collisions d'un atome sur une molécule à cette vitesse, les interactions sont essentiellement d'ordre électronique et celles conduisant à des transferts de quantité de mouvement peuvent être négligées. Ces excitations électroniques peuvent être conséquentes et conduire à l'ionisation de la molécule. De plus, compte tenu de la vitesse relative de collision, la fragmentation de l'agrégat excité peut être décrite en deux étapes : l'excitation quasi-instantanée lors de la collision de l'agrégat avec l'atome, suivie de la relaxation de l'agrégat excité.

Cette étude a été rendue possible grâce aux développements de l'expérience "Fragmentation d'agrégats d'hydrogène" à l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon. L'originalité du dispositif réside dans l'accélération des agrégats d'hydrogène, la collision étant ainsi réalisée en cinématique inverse (l'atome d'hélium peut être considérée comme fixe dans le référentiel du

laboratoire). Ayant la vitesse de l'agrégat incident, les fragments sont tous émis suivant la même direction que l'agrégat incident et peuvent donc tous être détectés, qu'ils soient neutres ou chargés.

L'enjeu consiste à identifier des mécanismes conduisant à la fragmentation des agrégats d'hydrogène. Il s'agit d'une part de déterminer comment l'agrégat est excité lors d'une collision avec un atome à haute vitesse, d'autre part, de préciser l'évolution que suit le système en fonction du mode d'excitation et de la quantité d'énergie déposée. Ces questions peuvent être abordées d'une manière originale du fait que l'on ait accès expérimentalement à la connaissance de l'ensemble des fragments à l'issue de la relaxation de l'agrégat excité.

### 1.3.2 Collision avec un atome : distribution en taille des fragments chargés

Après collision à haute vitesse avec l'atome d'hélium, l'agrégat d'hydrogène incident  $H_n^+$  se fragmente en atomes, molécules, ions atomiques, ions moléculaires ou agrégats de plus petite taille. L'analyse des fragments chargés [48, 49] a montré que les fragments  $H_p^+$  produits sont de taille  $p$  impaire, l'ion moléculaire  $H_2^+$  excepté, et comprise entre 1 et  $(n-2)$ . Pour l'ensemble des agrégats, la distribution en taille des sections efficaces de production des fragments chargés a une même structure bimodale en forme de U. La Figure 1.5 représente les sections efficaces absolues de production des fragments  $H_p^+$  ( $3 \leq p \leq n-2$ , impair) issus de la fragmentation des agrégats  $H_9^+$ ,  $H_{13}^+$ ,  $H_{21}^+$ ,  $H_{25}^+$ ,  $H_{31}^+$  [49]. Ces sections efficaces sont reportées en fonction de  $p/n$ , taille du fragment normalisée à celle de l'agrégat incident.

Les distributions en taille des différents fragments présentent toutes la structure bimodale. Cette distribution en taille suit de fait une loi d'échelle. Dans la partie gauche (fragments de taille intermédiaire ( $p/n \leq 0.5$ )), la section efficace de production de fragments pour les agrégats incidents  $H_{21}^+$ ,  $H_{25}^+$ , et  $H_{31}^+$  suit une loi de puissance en  $(p/n)^{-2.6}$  (Figure 1.6) [49].

A partir de cette distribution en taille ont été mises en évidence trois propriétés particulièrement intéressantes et surprenantes : une structure bimodale avec une prédominance de production des fragments de grande et de petite taille, une loi d'échelle observée pour l'ensemble des agrégats incidents étudiés et une loi de puissance pour la production de fragments de taille intermédiaire. Ces caractéristiques sont également observées dans la fragmentation de noyaux atomiques [59, 60]. Aussi la question de l'existence de caractères communs au phénomène de fragmentation mérite d'être soulevée.

### 1.3.3 Collision avec un agrégat : multifragmentation et loi de puissance

Nous présentons de manière schématique dans la Figure 1.7 les différentes distributions en taille observées dans le cadre de la fragmentation d'agrégats d'hydrogène. Les distributions en taille présentent des profils qui dépendent des conditions expérimentales. Celles-ci conduisent à des dépôts d'énergie plus ou moins importants dans l'agrégat.

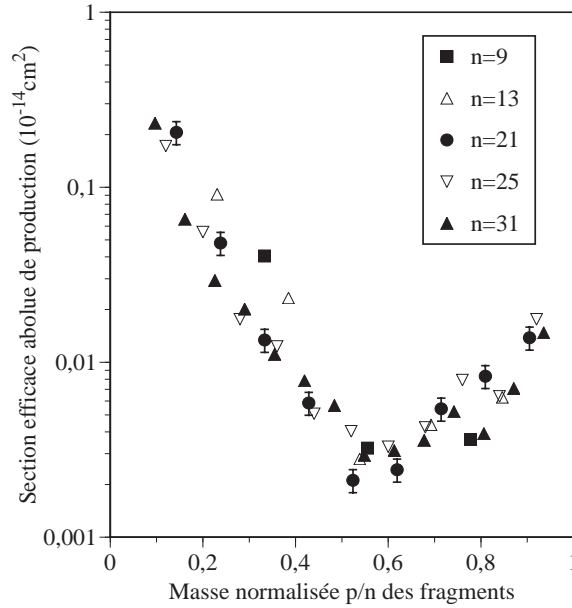


FIG. 1.5: Section efficace absolue de production des fragments chargés  $H_p^+$  avec  $3 \leq p \leq n-2$  résultant de la fragmentation des agrégats  $H_n^+$  induite par collision avec un atome d'hélium à 60 keV/u en fonction de la taille normalisée des fragments  $p/n$  [49].

Pour des collisions avec un atome à basse vitesse, les dépôts d'énergie sont généralement faibles (voir par exemple le pouvoir d'arrêt de la Figure 1.1). La fragmentation induite par ces faibles dépôts d'énergie est habituellement décrite en terme de système en évaporation séquentielle [43,61]. La fragmentation de ces systèmes conduit alors à une distribution en taille équivalente à la courbe 1.

Pour des collisions à plus haute vitesse, les dépôts d'énergie deviennent plus importants (comme en témoigne le maximum du pouvoir d'arrêt de la Figure 1.1). On observe généralement une distribution en taille bimodale (courbe 2). La modification de la forme de la distribution en taille met en évidence un nouveau processus appelé multifragmentation. Les mécanismes de la multifragmentation ne sont, à ce jour, pas encore compris. Cette distribution a été observée expérimentalement pour d'autres types d'agrégats [57].

Pour de très grands dépôts d'énergie, le système initial est complètement désintégré et donne lieu seulement à des fragments de petites tailles (courbe 4). Par exemple, à la suite de collisions d'agrégats d'hydrogène à 60 keV/u sur une feuille de carbone ne subsistent plus que des atomes d'hydrogène et des protons, ce qui donne lieu alors à une distribution en taille similaire à celle de la courbe 4 [62].

Ces distributions caractérisent également la fragmentation des noyaux atomiques [59,60]. Un régime intermédiaire entre la structure bimodale et la totale désintégration est également observé (courbe 3). Ce régime intermédiaire, caractérisé par une courbe décroissante sur

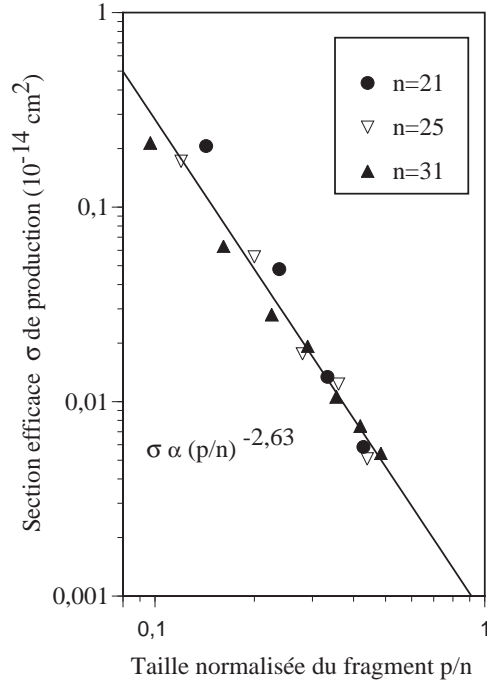


FIG. 1.6: Section efficace absolue, en échelle logarithmique, de production des fragments chargés  $H_p^+$  en fonction de la taille des fragments normalisée à la taille de l'agrégat incident. La courbe correspond à l'ajustement des données par une loi de puissance en  $(p/n)^{-\tau}$  avec  $\tau=2.63$  [49].

toute la gamme en taille, qui n'était alors pas observé en physique des agrégats, a été mis en évidence pour la fragmentation des agrégats moléculaires d'hydrogène [63]. La distribution en taille correspondante a été observée pour des collisions, toujours à 60 keV/u, mais avec un agrégat de fullerène ( $C_{60}$ ). Sur l'ensemble des événements de fragmentation, l'énergie moyenne déposée est alors plus conséquente que dans le cas d'une collision avec un atome d'hélium, tout en restant inférieure à l'énergie moyenne déposée lors de collision à haute vitesse sur des cibles solides minces.

La Figure 1.8 a) représente, dans le cadre de la fragmentation de l'agrégat  $H_{25}^+$ , le taux de production en ion  $Y_p$  (c'est-à-dire le nombre d'ions  $H_p^+$  divisé par le nombre total d'agrégats incidents détruits) en fonction de la taille du fragment normalisée à celle de l'agrégat incident (ici  $p/25$ ). Les deux distributions en taille sont celles observées pour la fragmentation de l'agrégat  $H_{25}^+$  induite par une collision à haute vitesse (60 keV/u) sur deux types de cible : un atome d'hélium et un agrégat de fullerène ( $C_{60}$ ). Alors que la fragmentation de l'agrégat d'hydrogène sur une cible atomique présente une distribution en taille de structure bimodale, celle induite par une collision avec une cible de fullerène fait apparaître une distribution avec une décroissance monotone. Celle-ci est typique du régime intermédiaire de multifragmentation, initialement observé en physique nucléaire.

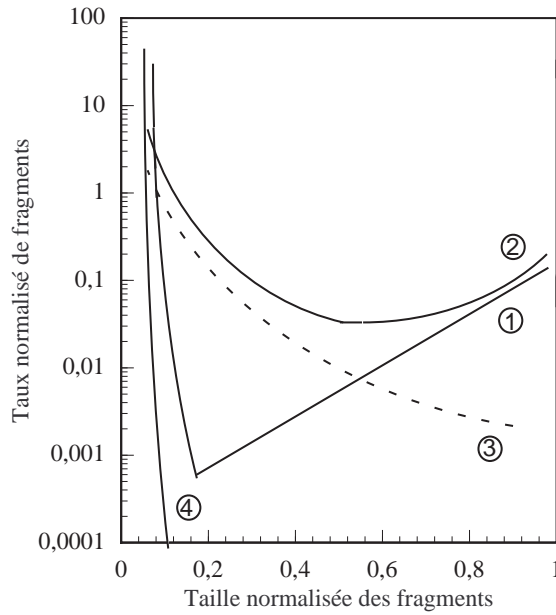


FIG. 1.7: Représentation schématique du taux de production des fragments en fonction de la taille normalisée du fragment pour différents régimes de fragmentation : (1) Evaporation pour de faibles dépôts d'énergie [43, 61]. (2) Evaporation et multifragmentation ; structure bimodale [49, 57]. (3) Le régime de multifragmentation [63]. (4) Complète désintégration pour de forts dépôts d'énergie [62].

Plus remarquable est la représentation de cette distribution en taille en échelle log-log (Figure 1.8 b). Il apparaît alors que la distribution forme une loi de puissance sur l'ensemble des tailles  $p$  comprises entre  $3 \leq p \leq 23$ . L'exposant  $\tau$  de cette loi de puissance est alors égal à 2.56. Comme pour la Figure 1.8 a), les résultats obtenus pour une cible d'hélium sont également représentés et suivent également une loi de puissance pour la partie de la distribution correspondant aux petites tailles (c'est-à-dire pour les fragments de taille comprise entre 3 et 11 u.a.).

Il apparaît que la présente loi de puissance est très similaire à celle du régime intermédiaire observée dans le cadre de la fragmentation de noyaux atomiques [59, 60]. En effet, la distribution en taille des fragments présente alors une loi de puissance avec un exposant de l'ordre de 2.6 et ce, également pour des données inclusives (c'est-à-dire l'ensemble des données sans distinction des paramètres d'impact ou des énergies d'excitation).

Dans le cas de la fragmentation des noyaux atomiques, le changement de forme de la distribution en taille des fragments et, en particulier, les lois d'échelle et la loi de puissance observées dans le cadre du régime intermédiaire ont été discutées de manière originale depuis une dizaine d'années, en concertation avec la communauté de la physique statistique. Il apparaît que ces caractéristiques pourraient être des conséquences d'un comportement critique associé à

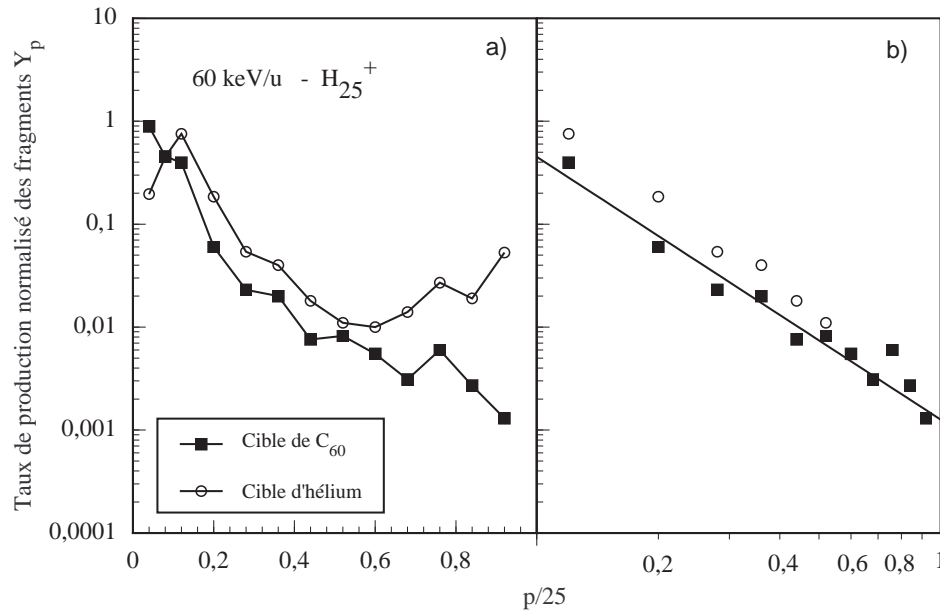


FIG. 1.8: Taux de production  $Y_p$  des fragments, en fonction de la taille normalisée  $p/25$  des fragments, mesuré pour la fragmentation de l'agrégat  $H_{25}^+$  induite par collision à 60 keV/u avec un atome d'hélium ou un agrégat de fullerène ( $C_{60}$ ) : a) représentation semi-logarithmique, b) représentation log-log et loi de puissance [63].

la fragmentation du noyau atomique excité [60]. Un tel comportement critique pourrait résulter d'un changement d'état thermodynamique de la matière nucléaire. Ces résultats ont ouverts de nouvelles perspectives pour la physique statistique, en particulier, il devient nécessaire de reconsidérer les théories des transitions de phase pour les systèmes de taille finie [64].

## 1.4 Problématique

Les distributions en taille observées dans la fragmentation d'agrégats moléculaires induite par collision avec un atome témoignent de l'existence d'un processus de relaxation de l'agrégat excité autre que l'évaporation ou la totale désintégration de l'agrégat. Ce processus est appelé multifragmentation par analogie avec le régime de fragmentation observé pour les noyaux atomiques. Certaines caractéristiques de ces distributions en taille conduisent à poser la question de l'existence d'un comportement critique et d'un changement d'état associés à la multifragmentation de ces systèmes finis.

En cela, les études de la fragmentation des agrégats d'hydrogène induite par collision avec un atome à haute vitesse présentent un double intérêt :

\* d'une part, la mise en évidence de la multifragmentation conduit à s'intéresser à l'excitation et à la relaxation de ces systèmes de manière à rechercher plus spécifiquement les caractéristiques qui conduisent à ce phénomène : comment l'énergie est-elle déposée dans l'agrégat ? Dans quelles conditions l'agrégat excité relaxe-t-il en plusieurs fragments (multifragmentation) ? De telles questions amènent à raisonner, non plus sur une molécule isolée, mais plutôt sur un ensemble de molécules dont au moins une est dans un état excité. Aussi, ces travaux devraient permettre d'apporter des informations quant aux phénomènes physiques intervenant dans la matière à la suite d'une irradiation.

\* d'autre part, l'observation de lois d'échelle et de la loi de puissance dans les distributions en taille amène également à poser la question de la description statistique de la fragmentation des agrégats d'hydrogène. Ainsi, ces travaux présentent un intérêt fondamental pour la compréhension des comportements critiques et des transitions de phase pour des systèmes de taille finie. Un des enjeux consiste à déterminer, via les jeux de données obtenus expérimentalement, une ou plusieurs autres caractéristiques d'un éventuel changement d'état. Un problème analogue et complémentaire se pose vis-à-vis de la mise en évidence d'un comportement critique pour ce système de taille finie.

Ainsi, ce travail qui repose sur des résultats expérimentaux tout à fait nouveau, présente une approche originale des deux problèmes physiques que sont, d'une part, la compréhension des mécanismes intervenant lors de rayonnements ionisants dans la matière, d'autre part, la mise en évidence des changements d'état ou transitions de phase des systèmes de taille finie.

# Bibliographie

- [1] M.J. Berger : Stopping-power and range tables for electrons, protons, helium ions, <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Star/Text/contents.html>, Juillet 1999
- [2] A. Dunlop, F. Rullier-Albenque, C. Jaouen, C. Templier and J. Davenas, Materials under Irradiation, Solid State Phenomena Volumes 30 and 31, Trans Tech Publications, 1993
- [3] J.W.T. Spinks and R.J. Woods, A Introduction to Radiation Chemistry, J. Wiley and Sons New York, 3<sup>eme</sup> ed. (1990)
- [4] M. Tubiana, J. Dutreix, A. Dutreix, P. Jockey, Bases physiques de la radiothérapie et de la radiobiologie, Paris : Masson et Cie, 1963
- [5] K. Sattler, J. Muhlbach, O. Echt, P. Pfau, E. Recknagel, Phys. Rev. Lett., 47 (1981) 160
- [6] R. Pflaum, K. Sattler et E. Recknagel, Phys. Rev. B, 33 (1986) 1522
- [7] S.C. O'Brien, Y. Liu, Q. Zhang, J.R. Heath, F.K. Tittel, R.F. Curl, R.E. Smalley, J. Chem. Phys., 87 (1986) 4074
- [8] J.R. Heath, Y. Liu, S.C. O'Brien, Q. Zhang, R.F. Curl, F.K. Tittel, R.E. Smalley, J. Chem. Phys., 83 (1985) 5520
- [9] E.A. Rohlfing, D.M. Cox, A. Kaldor, J. Chem. Phys., 81 (1984) 3322
- [10] M.M. Kappes, M. Schär, P. Radi, E. Schumacher, J. Chem. Phys., 84 (1986) 1863
- [11] W.A. de Heer, W.D. Knight, M.Y. Chou, M.L. Cohen, Solid State Physics, 40 (1987) 27
- [12] C. Bréchignac, P. Cahuzac, J.P. Roux, J. Chem. Phys., 87 (1987) 229
- [13] C. Bréchignac, P. Cahuzac, J. Leygnier, R. Pflaum, J. Weiner, Z. Phys. D, 12 (1989) 199
- [14] E.A. Rohlfing, D.M. Cox, A. Kaldor, Chem. Phys. Lett., 159 (1989) 221
- [15] P.J. Brucat, L.S. Zheng, C.L. Pettiette, S. Yang, R.E. Smalley, J. Chem, Phys., 84 (1986) 3078
- [16] U. Ray, M.F. Jarrold, J.E. Bower, J.S. Kraus, Chem. Phys. Lett., 159 (1989) 221
- [17] O.F. Hagena, W. Obert, J. Chem. Phys., 56 (1972) 1793
- [18] G. Gspann, K. Körting, J. Chem. Phys., 59 (1973) 4726



- [19] K. Stephan, T.D. Märk, Chem. Phys. Lett., 90 (1982) 51
- [20] J. Farges, M.F. de Feraudy, B. Raoult, G. Torchet, J. Chem. Phys., 78 (1982) 5067
- [21] R. Clampitt, L. Gowland, Nature, 223 (1969) 815
- [22] K. Buchheit, W. Henkes, Z. Angew. Phys., 24 (1968) 191
- [23] A. Van Deursen, J. Reuss, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 11 (1973) 483
- [24] Y. Yamaguchi, J.F. Gaw, H.F. Schaefer, J. Chem. Phys., 78 (1983) 4074
- [25] Y. Yamaguchi, J.F. Gaw, R.B. Remington, H.F. Schaefer, J. Chem. Phys., 86 (1987) 5072
- [26] M. Farizon, thèse de doctorat, Lyon 1 (1988)
- [27] M. Farizon, B. Farizon-Mazuy, N.V. de Castro Faria, H. Chermette, Chem. Phys. Lett., 177 (1991) 451
- [28] M. Farizon, H. Chermette, B. Farizon-Mazuy, J. Chem. Phys., 96 (1992) 1325
- [29] B. Farizon, M. Farizon, H. Razafinjanahary, H. Chermette, Phys. Rev. B, 60 (1999) 3821
- [30] H. Chermette, I.V. Ymmud, à paraître dans Phys. Rev. B
- [31] M. Barbatti, G. Jalbert, M.A.C. Nascimento, J. Chem. Phys., 113 (2000) 4230
- [32] I. Stich, D. Marx, M. Parrinello, K. Terakura, Phys. Rev. Lett., 78 (1997) 3669
- [33] I. Stich, D. Marx, M. Parrinello, K. Terakura, J. Chem. Phys., 107 (1997) 9482
- [34] M. Okumura, L.I. Yeh, Y.T. Lee, J. Phys. Chem., 88 (1988) 79
- [35] K. Hiraoka, P. Kebarle, J. Chem. Phys., 62 (1975) 2267
- [36] K. Hiraoka, J. Chem. Phys., 87 (1987) 4048
- [37] K. Hiraoka, T. Mori, Chem. Phys. Lett., 157 (1989) 467
- [38] T.D. Märk, A.W. Castleman, Adv. Atom. Mol. Phys., 20 (1965) 65
- [39] T.D. Märk, O. Echt, Internal Reactions and Metastable Dissociations, in Springer Verlag, Cluster of atoms, Editor Haberland (1996)
- [40] T.P. Martin, J. Chem. Phys., 81 (1984) 4426
- [41] C. Brechignac, P. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, Phys. Rev. Lett., 64 (1990) 2893
- [42] A. Van Lumig, J. Reuss, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 25 (1977) 137
- [43] A. Van Lumig, J. Reuss, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 27 (1978) 197
- [44] A. Van Lumig, J. Reuss, A. Ding, J. Weise, A. Rindtish, Mol. Phys., 38 (1979) 337
- [45] E.E.B. Campbell, R.R. Schneider, A. Hielscher, A. Tittes, R. Ehlich, I.V. Hertel, Z. Phys. D, 22 (1992) 521
- [46] A.J. Stace, P.G. Lethbridge, J.E. Upham, J. Phys. Chem., 93 (1989) 333

- [47] J.C. Brenot, H. Dunet, J.A. Fayeton, M. Barat, M. Winter, Phys. Rev. Lett., 77 (1996) 1246
- [48] B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, E. Gerlic, S. Ouaskit, Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B, 88 (1994) 86
- [49] S. Ouaskit, B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, A. Chevallier, N. Chevallier, E. Gerlic, M. Stern, Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes, 139 (1994) 141
- [50] B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, E. Gerlic, S. Ouaskit, Z. Phys. D, 33 (1995) 53
- [51] B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, E. Gerlic, S. Ouaskit, Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes, 144 (1995) 79
- [52] B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, E. Gerlic, R. Genre, S. Louc, N.V. de Castro Faria, G. Jalbert, Chem. Phys. Lett., 252 (1996) 147
- [53] K. Wohrer, M. Chabot, J.P. Rozet, D. Gardès, D. Vernhet, D. Jacquet, S. Della Negra, A. Brunelle, M. Nectoux, M. Pautrat, Y. Le Beyec, P. Attal et G. Maynard, J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys., 29 (1996) L755
- [54] S. Louc, B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, N. Gonçalves, H. Luna, G. Jalbert, N.V. de Castro Faria, M.C. Bacchus-Montabonel, J.P. Buchet, M. Carré, Phys. Rev. A, 58 (1998) 3802
- [55] P. Scheier, T.D. Märk, Phys. Rev. Lett., 59 (1987) 1813
- [56] C. Brechignac, P. Cahuzac, J. Leygnier, J. Weiner, J. Chem. Phys., 90 (1989) 1492
- [57] T. Lebrun, H.G. Berry, S. Cheng, R.W. Dunford, H. Esbensen, D.S. Gemmell, E.P. Kanter, Phys. Rev. Lett., 72 (1994) 3965
- [58] F. Rohmund, E.E.B. Campbell, O. Knospe, G. Seifert, R. Schmidt, Phys. Rev. Lett., 76 (1996) 3289
- [59] J.E. Finn, S. Agarwal, A. Bujak, J. Chuang, L. J. Gutay, A.S. Hirsch, R.W. Minich, N.T. Porile, R.P. Scharenberg, B.C. Stringfellow, Phys. Rev. Lett., 49 (1982) 1321
- [60] X. Campi, Nucl. Phys. A, 495 (1989) 259c
- [61] C.E. Klotz, J. Phys. Chem., 92 (1988) 5864
- [62] B. Mazuy, A. Belkacem, M. Chevallier, M.J. Gaillard, J.C. Poizat, J. Remilleux, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B28 (1987) 497
- [63] B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, R. Genre, S. Louc, J. Martin, J.P. Buchet, M. Carré, G. Senn, P. Scheier, T.D. Märk, Int. J. Spectrom. Ion. Proc., 164 (1997) 225
- [64] D.H.E. Gross, Physics Reports 279 (1997) 119

## Chapitre 2

# Les dispositifs expérimentaux

### 2.1 Production du faisceau d'agrégats d'hydrogène ionisés $H_n^+$

L'ensemble accélérateur d'agrégats de Van der Waals de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (Figure 2.1) a permis, à partir d'une source cryogénique, d'accélérer des agrégats d'hydrogène jusqu'à une énergie totale de 3 MeV [1, 2]. En fixant l'énergie des agrégats entre 60 à 100 keV/u, on accède à des vitesses de l'ordre ou supérieures à la vitesse de Bohr ( $c/137$ ) pour un large domaine de taille d'agrégats ( $5 \leq n \leq 45$ ).

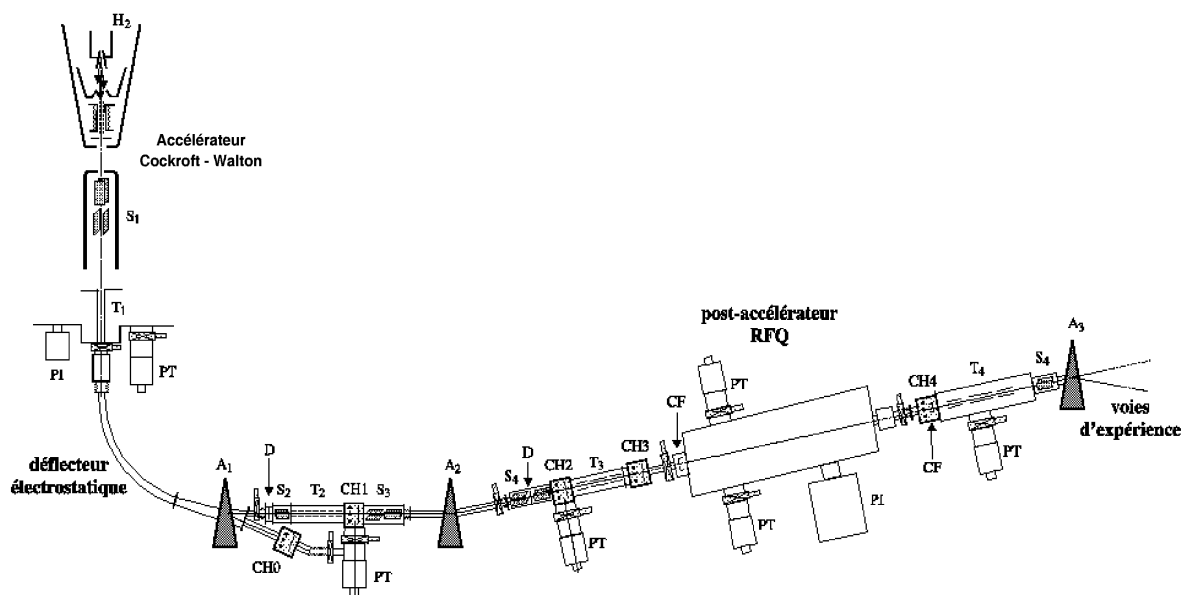


FIG. 2.1: L'ensemble accélérateur d'agrégats de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon : voie de faisceau (fausse perspective).

Cela a pu être réalisé en couplant deux accélérateurs, un accélérateur de type "Cockroft-Walton" et un post-accélérateur de type RFQ (Quadrupôle Radio-Fréquence)

### 2.1.1 Production des agrégats

Des agrégats neutres de grande taille sont produits par détente adiabatique d'hydrogène gazeux à basse température. Ces agrégats d'hydrogène neutres sont ensuite ionisés et fragmentés par impact électronique. Pour cela, les agrégats neutres traversent un ioniseur constitué de quatre cathodes et anodes placées parallèlement à l'axe du faisceau. L'intensité du faisceau d'électrons est de quelques dizaines de mA et leur énergie de 100 eV, soit six fois l'énergie d'ionisation de la molécule  $H_2$ , produisant alors une grande distribution en masse d'agrégats chargés. Les espèces formées sont essentiellement des ions  $H_n^+$  de masse atomique  $n$  impaire, les agrégats d'état de charge différent ou avec une masse atomique  $n$  paire étant instables.

### 2.1.2 Accélération des agrégats

#### 2.1.2.a L'accélérateur Cockroft-Walton

La source d'agrégats est placée sur la plate-forme Haute-Tension (HT) de l'accélérateur de type Cockroft-Walton, ce qui permet d'obtenir des agrégats accélérés d'énergie comprise entre 30 et 630 keV. Le faisceau vertical ainsi obtenu est ensuite dévié de  $90^\circ$  au moyen d'un dispositif constitué d'un analyseur électrostatique et d'un aimant ( $A_1$ ). L'analyseur électrostatique permet, en plus d'une déviation de  $74^\circ$ , de sélectionner en énergie les agrégats accélérés tout en éliminant les agrégats neutres. L'aimant ( $A_1$ ) permet ensuite de sélectionner en masse le faisceau d'agrégats  $H_n^+$  désiré. On obtient ainsi un faisceau d'agrégats de taille donnée et ce, jusqu'à la masse 100 [4]. A la suite de ce dispositif, un ensemble de triplets de quadrupôles électrostatiques ( $T_3$ ) assure la focalisation du faisceau et permet une présentation optimale dans le cône d'acceptance du RFQ.

#### 2.1.2.b Le post-accélérateur RFQ

Le post-accélérateur RFQ est constitué de 4 barres accélératrices parallèles à symétrie de révolution et profil sinusoïdal de période croissante, induisant une augmentation progressive de l'énergie des agrégats au cours de leur parcours [5]. Ses caractéristiques lui accordent un double rôle, focalisateur et accélérateur. Le gain en énergie de l'accélérateur RFQ est de dix, pour une gamme en énergie de sortie variant de 60 keV/u à 100 keV/u. La puissance crête radio-fréquence appliquée est dépendante de la masse de l'agrégat étudié. Il est possible d'utiliser le RFQ comme dispositif de focalisation. Il en est ainsi pour des agrégats de masse inférieure à 9 unités [2].

La puissance RF ne peut être appliquée de façon continue pour des raisons thermiques, elle est donc appliquée de manière pulsée (le signal permettant cette pulsation sera désormais

appelé signal HF). Typiquement le temps actif est de l'ordre de 0,5 ms et le temps d'arrêt varie de 0,5 à 10 ms suivant la masse considérée, c'est-à-dire suivant la puissance appliquée.

Les conditions de fonctionnement induisent une double structure temporelle du faisceau. L'une, de courte période, est liée aux principes de fonctionnement du post-accélérateur RFQ. L'autre, de longue période, est associée à la formation des agrégats par détente adiabatique dans la buse et assure une absence de faisceau sur une durée telle que l'ensemble des données correspondant à une salve puisse être transféré vers la mémoire de l'ordinateur.

Un triplet de quadrupôles ( $T_4$ ) en sortie du RFQ permet de focaliser le faisceau dans la zone d'expérience. Enfin, un électro-aimant ( $A_3$ ) effectue une dernière sélection avant l'entrée du faisceau dans la voie d'expérience. Des dispositifs de suivi du faisceau (chambre à fils  $CH_{1,2,3,4}$ ), disposés à chaque étape de focalisation et d'analyse, fournissent les profils du faisceau suivant deux directions perpendiculaires, facilitant ainsi son réglage.

Par ailleurs, l'énergie de sortie a été mesurée en utilisant la réponse d'un détecteur PIPS (Passivated Implanted Planar Silicon) préalablement étalonné avec sa chaîne électronique auprès d'une source gamma. Il s'avère que l'énergie après post-accélération (60 keV/u) est connue à 1% près [6]. Cependant, compte tenu des caractéristiques techniques des différents éléments utilisés dans la production de faisceaux d'agrégats, la précision relative de l'énergie incidente du faisceau est probablement meilleure que 1%.

## 2.2 Production du faisceau d'ions $H^+$ , $H_2^+$ , $H_3^+$ et d'atomes H ou de molécules $H_2$

L'accélérateur "SAMES" du Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire (LA-SIM, Lyon) permet d'accélérer des ions atomiques ou moléculaires formés dans une source radiofréquence et ce, jusqu'à une énergie de 150 keV (Figure 2.2). Il est possible de créer également des faisceaux d'entités neutres (atomes d'hydrogène ou molécules de dihydrogène).

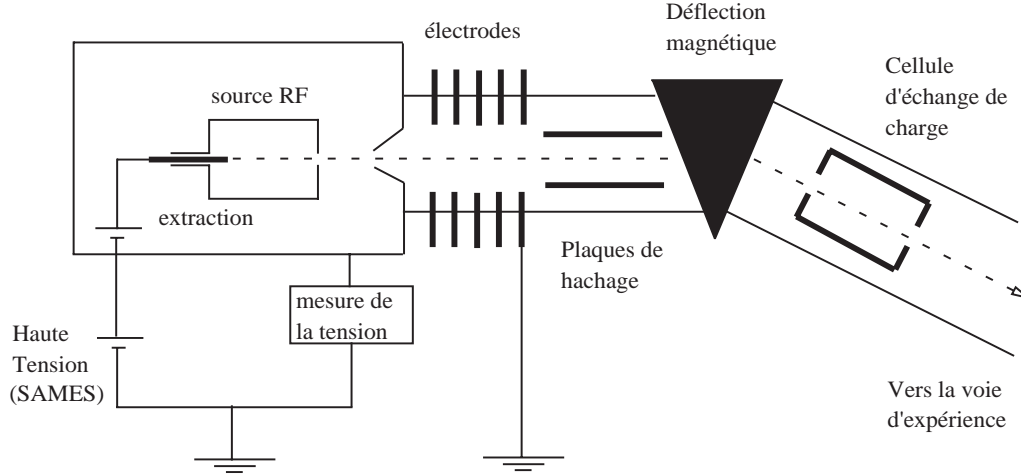


FIG. 2.2: Dispositif accélérateur d'ions, d'atomes ou de molécules.

### 2.2.1 La source d'ions

Un courant continu de gaz de dihydrogène  $H_2$  pénètre dans une ampoule en quartz. Celle-ci est soumise, par l'intermédiaire d'une spire en cuivre, à une décharge radiofréquence (80 MHz) donnant lieu à la production d'ions de différentes espèces ( $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H_3^+$ ) [7, 8].

Une tension de pré-accélération, positive par rapport au support de la source et appliquée sur une électrode située en amont de l'ampoule, permet d'extraire les ions formés. Cette différence de potentiel de l'ordre d'une centaine de volts est fixée pour répondre à deux exigences : d'une part avoir un courant de faisceau suffisant (une dizaine de  $\mu A$ ), d'autre part maintenir la stabilité du plasma. Les ions extraits sont ensuite concentrés par une électrode de focalisation pour être ensuite accélérés.

### 2.2.2 Mise en forme du faisceau

Les ions atomiques  $H^+$  et moléculaires  $H_2^+$  et  $H_3^+$  formés dans la source radiofréquence sont accélérés dans un tube à champ constant constitué d'une dizaine d'électrodes [7] sur lesquelles est appliquée une tension comprise entre 20 et 150 keV délivrée par un générateur haute

tension fonctionnant sur le principe de la machine de Felici [9]. La résolution en énergie sur toute cette gamme est de l'ordre de 1%, la stabilité de la tension au cours d'une expérience étant estimée à  $10^{-4}$  près.

Une paire de plaques horizontales placée après le tube à champ constant assure le hachage du faisceau. Cette procédure a pour but, d'une part, de diminuer l'usure des détecteurs, en particulier les détecteurs à barrière de surface, en leur évitant une exposition continue au faisceau, d'autre part, de pouvoir transférer l'ensemble des données vers la mémoire de l'ordinateur. Afin d'utiliser les mêmes procédures vis-à-vis de l'acquisition des données, le signal permettant ce hachage est appliqué de manière à obtenir un faisceau ayant la même structure temporelle que celle utilisée pour l'expérience "fragmentation d'agrégats d'hydrogène".

Les ions sont ensuite sélectionnés en masse au moyen d'un électro-aimant. Après cette sélection, le faisceau de particules chargées traverse une cellule d'échange de charge percée de deux orifices de diamètre de 0,8 mm. Cette cellule d'une longueur de 80 mm peut contenir du néon. Dans ce cas des échanges de charge entre les ions du faisceau et les atomes de néon peuvent se réaliser donnant lieu à la production de faisceaux neutres d'atomes d'hydrogène et de molécules de dihydrogène.

## 2.3 Dispositif expérimental de l'expérience "Fragmentation d'agrégats d'hydrogène et fragmentation des entités moléculaires $\text{H}_3^+$ et $\text{H}_2$ "

Le montage expérimental est constitué de quatre parties :

- le système de définition du faisceau et d'échantillonnage
- la cible, qui peut être un jet d'hélium ou de fullerène ( $\text{C}_{60}$ )
- le dispositif d'analyse magnétique des fragments
- le système d'acquisition des données

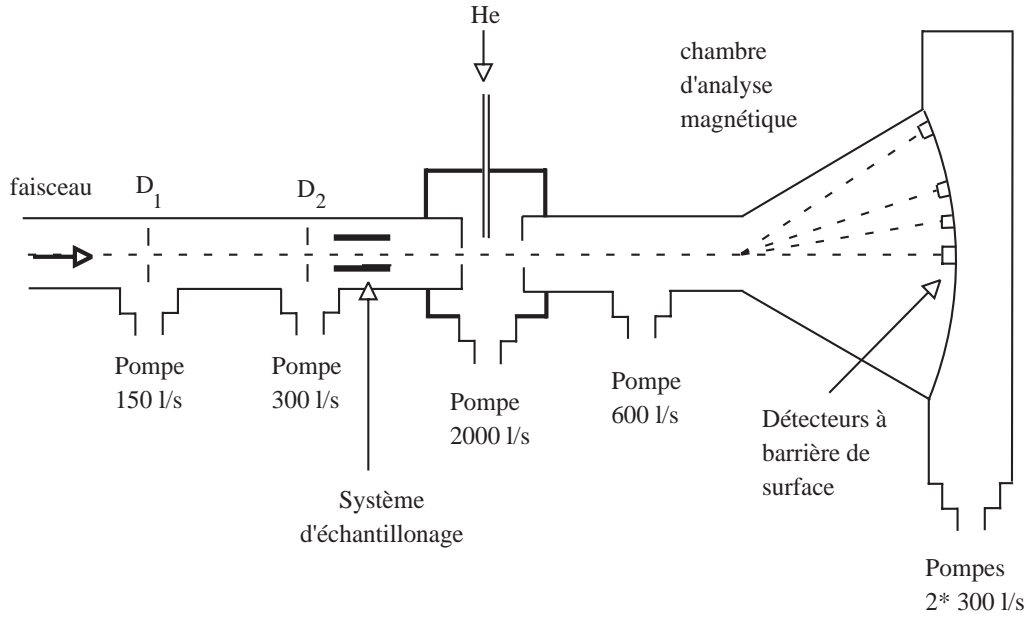


FIG. 2.3: Représentation schématique du montage expérimental dans le cas d'une cible constituée d'un jet d'hélium.

### 2.3.1 Définition du faisceau et système d'échantillonnage

#### 2.3.1.a Les agrégats d'hydrogène

En sortie de l'aimant  $A_3$  (Fig. 2.1) qui effectue une dernière sélection en masse, le faisceau d'agrégats traverse deux collimateurs ( $D_1$  et  $D_2$ ) placés dans la voie d'entrée de l'expérience de fragmentation. Il traverse ensuite le système d'échantillonnage avant d'entrer dans la chambre de collision (Figure 2.3).

Les diamètres respectifs des collimateurs sont 1mm et 0,5 mm ce qui définit l'axe du



faisceau avec une divergence angulaire de 16 mrad.

La détermination de sections efficaces nécessite la connaissance du nombre d'agrégats incidents. Un échantillonneur électrostatique constitué de deux plaques parallèles distantes de 1 cm permet d'envoyer alternativement le faisceau dans la chambre de collision ou sur un détecteur nommé 'ECHANTILLONNAGE' par déviation de  $7^\circ$  par rapport à la direction incidente. Cet échantillonneur a été adapté à la caractéristique temporelle du faisceau sortant du RFQ. Le schéma de principe est décrit sur la Figure 2.4.

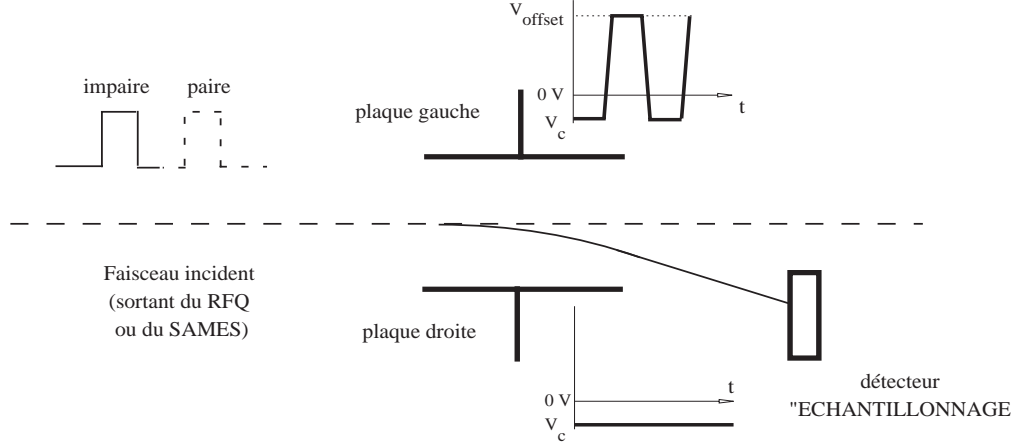


FIG. 2.4: Schéma de principe du système d'échantillonnage ("flip-flop").

### 2.3.1.b Les ions moléculaires et les entités neutres

Le faisceau issu de l'aimant en aval de l'accélérateur SAMES est collimaté dans ce cas par deux trous de 0,5 mm de diamètre et séparés d'une distance de 95 cm, le premier collimateur étant situé à 35 cm du trou de sortie de la cellule d'échange de charge. Ces deux collimateurs permettent de définir l'axe du faisceau avec une divergence angulaire de 5 mrad. Cette collimation contribue à la définition en masse dans le cas de l'obtention de faisceaux de  $H_2$ . En effet, la disposition et les caractéristiques géométriques des éléments de ce dispositif sont telles que la probabilité pour que deux atomes d'hydrogène issus d'une capture dissociative de  $H_2^+$  passent par les deux collimateurs soit faible (estimée à 2%). Nous verrons au cours du prochain chapitre que la proportion de 2 H dans le faisceau d'entités neutres correspondant à deux unités de masse est estimée expérimentalement à moins de 1%.

A l'issue de cette collimation, le faisceau traverse le système de plaques d'échantillonnage. Le fonctionnement est alors analogue à celui décrit précédemment dans le cas d'un faisceau de particules chargées ( $H^+$ ,  $H_2^+$  ou  $H_3^+$ ). Dans le cas de l'obtention d'un faisceau d'entités neutres (H ou  $H_2$ ), une tension continue de 5 kV est appliquée pour dévier tous les ions afin d'éviter leur entrée dans la chambre de collision. Le nombre d'atomes ou de molécules incidents est alors

déterminé à partir de la somme du nombre d'entités neutres n'ayant pas interagi avec la cible et le nombre d'événements résultant d'une interaction.

## 2.3.2 La cible : jet effusif d'hélium ou de fullerène

### 2.3.2.a Jet d'hélium

Le jet d'hélium est obtenu au moyen d'un capillaire (perpendiculaire au faisceau) de diamètre intérieur 2 mm et de longueur 5 cm relié à une enceinte contenant de l'hélium sous une pression  $P_o$ . Cette pression  $P_o$  dans l'enceinte est maintenue constante au moyen d'une vanne électromagnétique pilotée par un contrôleur de pression. Au cours de l'expérience, la position du capillaire reste fixe. L'épaisseur de cible ( $\epsilon$ ) dépend de la pression  $P_o$  en amont du capillaire. Des études préliminaires ont montré que pour l'hélium, l'épaisseur de cible est donnée par les relations suivantes établies pour différentes gammes de pression [10,11] :

$$\begin{aligned}
 & - \text{pour } 1,34 \text{ Torr} \leq P_o \leq 5,00 \text{ Torr} \\
 & \epsilon = (0,37 P_o^2 + 0,4) \cdot 10^{14} \text{ atomes.cm}^{-2} \\
 & - \text{pour } 0,83 \text{ Torr} \leq P_o \leq 1,34 \text{ Torr} \\
 & \epsilon = (0,996 P_o - 0,27) \cdot 10^{14} \text{ atomes.cm}^{-2} \\
 & - \text{pour } 0,54 \text{ Torr} \leq P_o \leq 0,83 \text{ Torr} \\
 & \epsilon = (0,900 P_o - 0,19) \cdot 10^{14} \text{ atomes.cm}^{-2} \\
 & - \text{pour } 0,10 \text{ Torr} \leq P_o \leq 0,54 \text{ Torr} \\
 & \epsilon = (0,567 P_o - 0,01) \cdot 10^{14} \text{ atomes.cm}^{-2}
 \end{aligned}$$

Ainsi, connaissant l'épaisseur de cible et l'intensité du faisceau incident, il est possible de faire des mesures de sections efficaces absolues.

### 2.3.2.b Jet de fullerène $C_{60}$

La cible de  $C_{60}$  est réalisée à partir d'un four dont la température est contrôlée. Le faisceau de  $C_{60}$  est produit par sublimation d'une poudre de  $C_{60}$  pure à une température d'environ 675°C. Cette technique a déjà été utilisée par le groupe de T.D. Märk à l'Université d'Innsbruck (Autriche) pour étudier l'ionisation du  $C_{60}$  par impact d'électron [12]. Le four a été construit à partir d'un modèle développé au Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire [13]. Ce four est constitué d'un cylindre creux en molybdène fermé par un capuchon percé d'un canal étroit de longueur 12 mm et de diamètre intérieur 1 mm.

### 2.3.2.c Régime de collision unique

Le nombre de projectiles incidents dissociés par le jet d'hélium ou celui de fullerène dépend de l'épaisseur de cible. Cependant, un fragment issu d'une première collision peut à son tour être dissocié dans une seconde collision, la probabilité de double collision augmentant avec

l'épaisseur. Des expériences préliminaires ont permis de montrer que, pour un taux d'agrégats incidents dissociés inférieur à 30%, la probabilité de double collision est négligeable [14–16]. Dans le cas d'ions atomiques ou moléculaires, d'atomes ou de molécules, ce taux d'interaction doit être inférieur à 10%. Dans le cas de ces régimes de collision unique, chaque fragment est issu de la collision d'un projectile avec un seul atome d'hélium ou une seule molécule de  $C_{60}$ . Nous avons toujours travaillé dans ces conditions afin que toutes nos expériences soient réalisées dans un régime de collision unique.

### 2.3.3 Le dispositif d'analyse des fragments

L'analyse des fragments est réalisée par séparation magnétique puis par spectroscopie de l'amplitude des signaux des détecteurs.

#### 2.3.3.a La chambre d'analyse magnétique

Le faisceau émergent, après interaction avec la cible d'hélium ou de fullerène, est constitué d'espèces chargées ou neutres. A la sortie de la chambre de collision après un parcours de 1,5 m les fragments pénètrent dans une chambre, installée entre les deux pôles d'un électro-aimant, où ils sont déviés proportionnellement à leur rapport  $q/m$ , pour un champ magnétique fixé ( $B$ ). Le schéma de la chambre d'analyse est donné dans la Figure 2.5 où nous avons précisé la position des différents détecteurs.

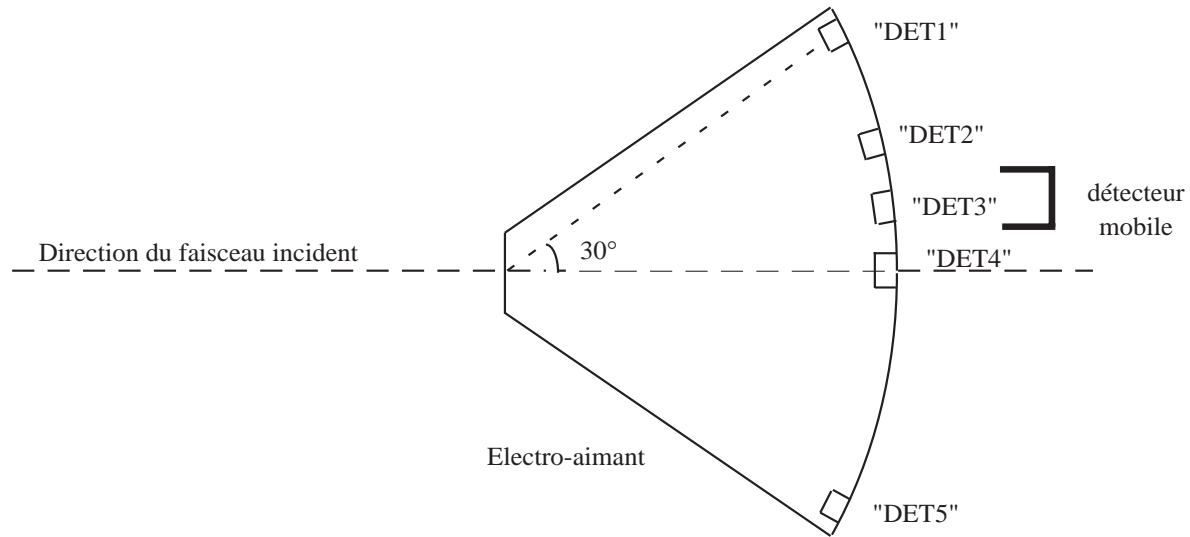


FIG. 2.5: Chambre d'analyse des fragments.

Après analyse magnétique, les fragments et les projectiles transmis sont détectés par cinq détecteurs à barrière de surface, dont un mobile ('DET3') qui peut être déplacé dans un champ angulaire compris entre -30 et +30 degrés par rapport à la direction du faisceau incident.

La réponse d'un détecteur à barrière de surface dépendant uniquement de l'énergie du fragment et non de sa charge, on peut aussi bien détecter, avec ce type de détecteur, un fragment chargé qu'un fragment neutre. On sait d'autre part, qu'un tel détecteur délivre une impulsion en courant d'amplitude proportionnelle à l'énergie déposée [17]. Les détecteurs sont disposés de telle façon que l'on puisse détecter simultanément les protons ('DET1'), les ions moléculaires  $H_2^+$  ('DET2'), les fragments chargés de masse égale ou supérieure à 3 unités de masse atomique ('DET3') et les fragments neutres ('DET4'). Le cinquième détecteur ('DET5') symétrique du premier par rapport à l'axe du faisceau incident sert à détecter les ions négatifs  $H^-$ .

Une chaîne électronique traite ces impulsions : elles sont d'abord codées par un ADC (convertisseur analogique-digital), et ensuite enregistrées dans la mémoire de l'ordinateur. Les données sont stockées événement de fragmentation par événement de fragmentation.

### 2.3.3.b Détection des fragments chargés de grande taille ; agrégats $H_p^+$ avec $p \geq 5$

Les fragments de masse égale ou supérieure à 5 unités atomiques, ainsi que les agrégats qui n'ont pas interagi avec la cible, sont détectés par le détecteur mobile 'DET3'. Compte tenu de la taille du détecteur, plusieurs fragments de tailles différentes peuvent être détectés. Selon la position de 'DET3' cela peut être  $H_3^+$  ou  $H_5^+$  ou  $H_7^+$ ,  $H_9^+$  ou  $H_{11}^+$ ,  $H_{13}^+$ , ...,  $H_{21}^+$  ou bien encore  $H_{17}^+$ , ...,  $H_{29}^+$ . L'identification de ces différents fragments est faite par spectroscopie de l'amplitude de la réponse du détecteur.

Le détecteur 'DET3' est utilisé pour détecter les fragments de masse supérieure ou égale à cinq unités de masse atomique ou bien les agrégats qui n'ont pas interagi avec la cible. Compte tenu de la taille du détecteur et de la valeur du champ magnétique, le détecteur 'DET3' reçoit plusieurs fragments de tailles différentes.

Dans la Figure 2.6, nous donnons l'exemple de fragmentation sur  $H_{31}^+$  d'énergie 60 keV/u. L'amplitude du signal du détecteur est représentée en fonction de la taille de l'agrégat détecté.

On observe bien que l'amplitude de la réponse du détecteur croît linéairement avec le nombre de molécules  $H_2$  dans l'agrégat. Ainsi, l'amplitude du signal pour un événement donné permet d'identifier la taille de l'agrégat détecté.

### 2.3.3.c Détection des ions atomiques ou moléculaires ( $H^+$ , $H^-$ , $H_2^+$ , $H_3^+$ )

Pour les petits fragments chargés, la séparation magnétique et la dimension des détecteurs sont prévues pour permettre la détection des protons, des ions  $H^-$ , et des ions moléculaires  $H_2^+$  et  $H_3^+$  séparément sur quatre détecteurs. L'identification de la taille a été faite au préalable à partir de la valeur du champ magnétique. La spectroscopie d'amplitude de la réponse du détecteur permet, dans cette configuration, de mesurer la multiplicité des fragments de ces différentes tailles. Sur les détecteurs 'DET1', 'DET2' et 'DET3' nous obtenons des signaux dont l'amplitude correspond à l'observation simultanée de plusieurs fragments identiques. Ceci a été

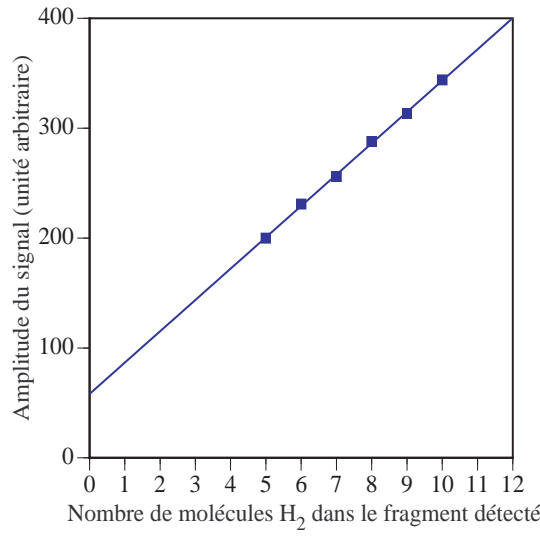


FIG. 2.6: Détection d'agrégats d'hydrogène rapides (60 keV/u) : amplitude du signal en fonction de la taille.

vérifié en mettant un collimateur de petit diamètre (1 mm) à une distance de 1 m après la cible centré sur le faisceau incident. Les taux de comptage pour les pics de forte multiplicité ont alors nettement diminués. Cette diminution s'explique très bien par la répulsion coulombienne entre plusieurs fragments chargés d'un même agrégat.

La Figure 2.7 montre l'amplitude du signal en fonction de la multiplicité pour les deux types d'ions moléculaires. Une corrélation linéaire est observée. Ceci traduit le fait que le temps d'arrivée entre deux fragments issus d'un même agrégat est court devant le temps de réponse et du détecteur, et de la chaîne électronique. Ainsi, la lecture de l'amplitude du signal provenant des détecteurs des petits fragments permet de déterminer la multiplicité de chacun de ces ions dans chaque événement de fragmentation.

#### 2.3.3.d Détection des fragments neutres

Les fragments neutres sont détectés dans la direction du faisceau incident (DET4) après déviation des fragments chargés. Pour ces fragments, il n'est pas possible de faire une détection directe en masse. Par contre, la spectroscopie d'amplitude permet de déterminer le nombre d'unités de masse de l'ensemble des fragments neutres résultant de la fragmentation d'un même agrégat. La Figure 2.8 présente le spectre des fragments neutres produits dans la collision d'agrégats  $H_{27}^+$  avec une cible d'hélium. On observe 27 pics, correspondant chacun à la somme des masses des fragments neutres arrivés simultanément, c'est à dire provenant d'un même agrégat incident. A chaque pic peut être associé un fragment neutre ou un ensemble de plusieurs fragments neutres, arrivés au même instant sur le détecteur. Ainsi le pic 1 correspond à H, le pic 2 à  $H_2$  ou 2 H, le

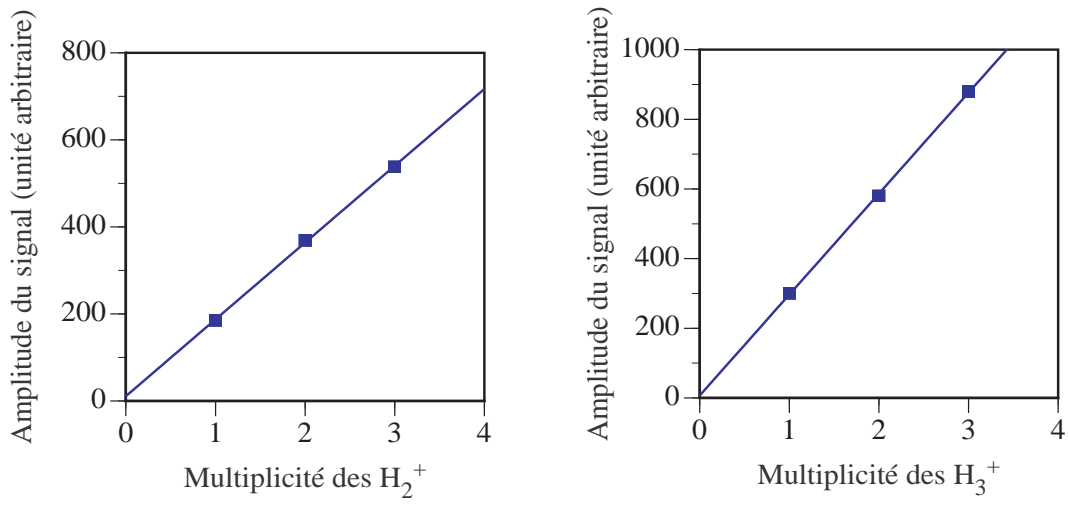


FIG. 2.7: Amplitude du signal en fonction de la multiplicité : a) détection des fragments  $H_2^+$  (détecteur 'DET2'), b) détection des fragments  $H_3^+$  (détecteur 'DET3').

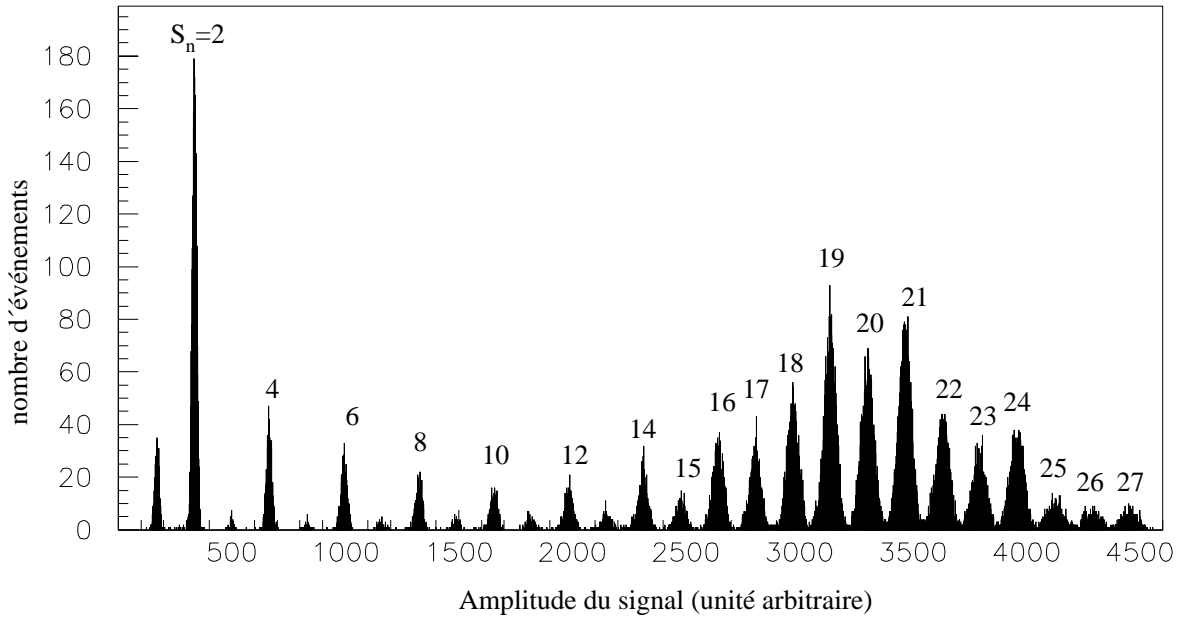


FIG. 2.8: Spectre des fragments neutres produits dans la collision d'agrégats  $H_{27}^+$  avec un atome d'hélium dans les conditions de collision unique. Les nombres associés au différent pic correspondent à la valeur de la masse totale des fragments neutres issus d'un même agrégat.

pic 3 à  $H_3$ ,  $H_2$  et  $H$ , ou 3  $H$ , etc. . . . Une expérience complémentaire réalisée en collimatant les fragments neutres a permis de montrer que les différents pics ne correspondent en fait qu'à des

## 2.3.4 Système d'acquisition

### 2.3.4.a Organigramme du système d'acquisition

Le système d'acquisition permet d'assurer trois fonctions essentielles :

- le comptage des impulsions dans les détecteurs
- la spectrométrie en amplitude
- la prise de données en coïncidence

Le schéma du système d'acquisition est présenté sur la Figure 2.9

Le signal obtenu en fin de chaîne de détection est exploité de deux manières différentes. La première permet de réaliser le comptage du nombre total d'impulsions sur un détecteur donné, la seconde permet la spectrométrie d'amplitude. Pour chaque détecteur, le signal sortant de l'amplificateur est envoyé dans un discriminateur qui élimine les impulsions d'amplitude inférieure à un seuil donné (réglé de manière à éliminer le bruit existant en l'absence de particules) puis dans une échelle de comptage. Les échelles possèdent des portes de validation ne permettant le comptage que pendant la durée d'un "pulse" de faisceau. La structure temporelle de ces "pulses" est celle correspondant au produit du signal de salve (induisant la détente adiabatique dans la buse et donc lié à la formation d'agrégats (§ 2.1.2.a)) avec le signal de HF (appliqué au RFQ pour des raisons d'équilibre thermique (§ 2.1.2.b)).

Les échelles sont dans un châssis de standard CAMAC. L'acquisition est pilotée avec un ordinateur Machintosh IIci. Il est équipé d'une carte d'interface permettant la liaison entre l'ordinateur et le contrôleur de châssis MAC CC 392. L'ordinateur Macintosh étant un outil asynchrone, un module électronique que nous appelons "module de contrôle" a été réalisé afin de synchroniser l'acquisition. Dans le cas de l'expérience de fragmentation d'agrégats, ce module de contrôle reçoit deux signaux logiques : le signal correspondant à l'application de la HF dans le RFQ et le signal appelé salve . A partir de ces deux signaux, le module de contrôle délivre des signaux de porte synchrone avec l'arrivée des agrégats. Ainsi, il n'y a pas de comptage possible en l'absence de faisceau. Par exemple, les portes impaires, correspondant à du faisceau dévié sur le détecteur 'ECHANTILLONAGE' (voir Fig 2.4), autorisent le comptage dans l'échelle 1. Les portes paires, correspondant à du faisceau non dévié autorise le comptage dans les autres échelles. Dans le cas de l'expérience de fragmentation des constituants isolés de l'agrégat, ce signal est également appliqué sur le module de hachage du faisceau afin d'avoir la même structure temporelle que précédemment.

Deux échelles à précompte appelées échelle buse et échelle cycle sont utilisées. Elles comptent le nombre de salves (c'est-à-dire le nombre de détente adiabatiques dans la buse) et émettent un signal appelé Lock At Me (LAM) dans le bus de contrôle du châssis CAMAC lorsque ce nombre est égal au précompte. Le bus de contrôle est un lien physique entre l'ordinateur et

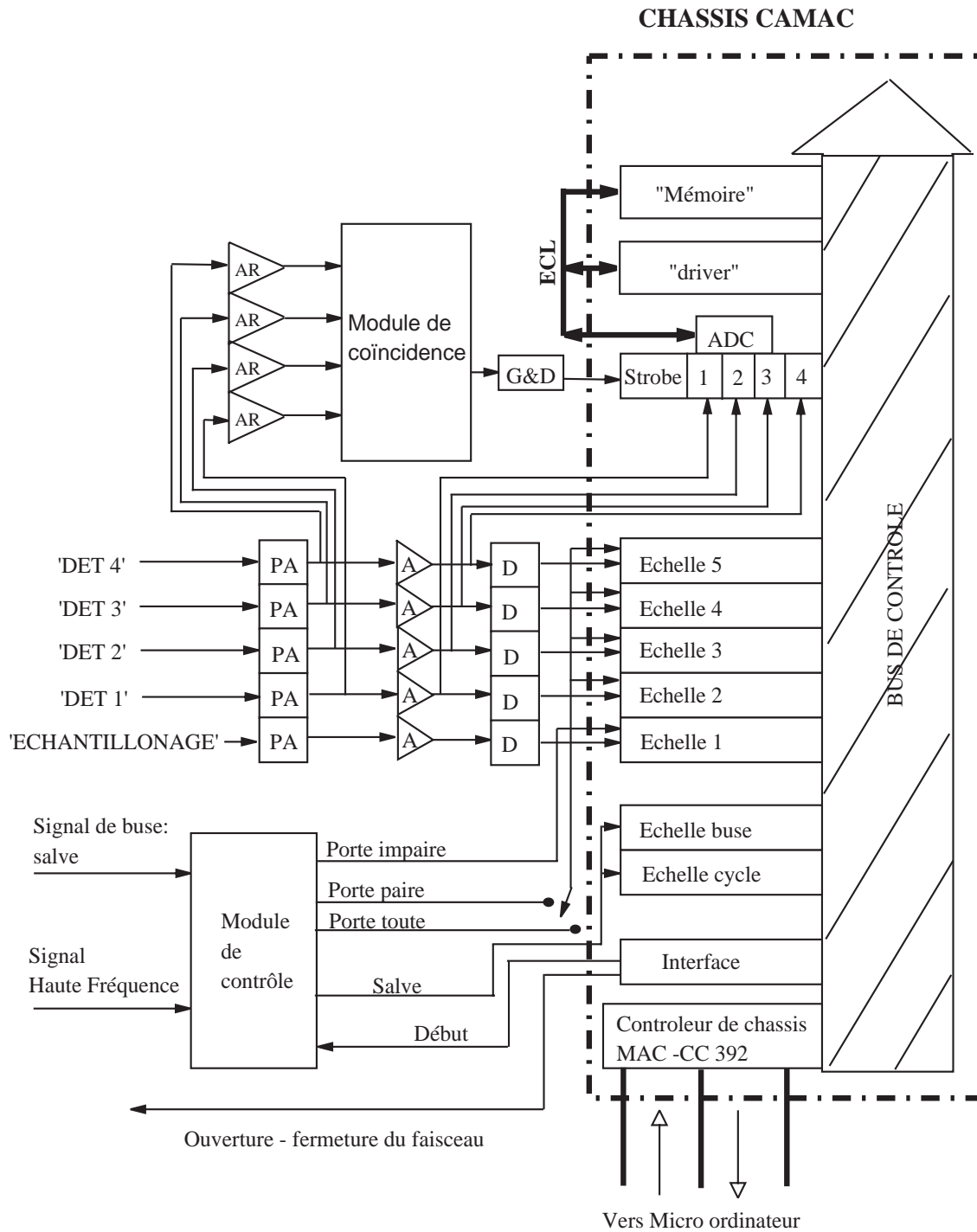


FIG. 2.9: Architecture du système d'acquisition.

tous les modules du chassis. Ainsi, lorsque le signal LAM est émis, celui-ci induit, via le bus de contrôle, des procédures de lecture gérées par l'ordinateur. Le précompte de l'échelle buse est fixé



à 1 de manière à lancer les procédures quand une salve est finie. Celui de l'échelle cycle est défini avant l'expérience et permet de structurer une mesure dans le temps. Celle-ci est ainsi constituée d'un certain nombre de cycles comportant chacun un même nombre de salves.

La spectrométrie d'amplitude est réalisée par deux ADC 413A (Analogic Digital Converter) (un seul est représenté sur la Figure 2.9) de quatre voies chacun, couplés à un module "mémoire" et par un 'driver' via un second bus de contrôle de type ECL. Ce dispositif permet le codage simultané des amplitudes des signaux délivrés par les différents détecteurs pour un même événement de fragmentation. De plus, ce bus de contrôle, qui ne relie que trois types de modules (ADC, "driver", "mémoire") permet des transferts rapides de données.

La lecture simultanée des 4 voies des ADC est réalisée sur déclenchement d'un signal d'ouverture "strobe". Après réception d'un fragment (chargé ou neutre), le détecteur incriminé délivre une impulsion qui, après avoir traversé un préamplificateur de charge, est dirigée vers deux voies (voir Figure 2.9). L'une est reliée vers les échelles de comptage décrites précédemment, tandis que l'autre sert à déclencher le signal 'strobe' de l'ADC. Pour ce faire, le signal délivré par le préamplificateur de charge est envoyé dans un module appelé "module de coïncidence" via un amplificateur rapide qui réalise un signal logique de courte durée et en avance par rapport au signal de la deuxième voie. Le module de coïncidence réalise l'opération logique 'OU' sur l'ensemble des signaux reçus [18]. Un module "gate and delay" allonge ce signal logique et le retarde afin de bien encadrer les signaux provenant des détecteurs via une chaîne d'amplification. La durée de ce signal dit 'strobe' est de 3  $\mu$ s. Les amplitudes des impulsions délivrées par les détecteurs pendant la durée de ce signal seront codées et les résultats des codages sont ensuite regroupés dans le module "mémoire" pour constituer un événement. Ce transfert est géré par le module "driver" via le bus rapide ECL. Codage et transfert des données vers le module "mémoire" nécessitent 24  $\mu$ s par événement.

Notons enfin que l'intensité du faisceau est contrôlée de façon à obtenir des événements de fragmentation induit par l'interaction d'un seul agrégat avec la cible. Cette intensité est régulée afin que la probabilité pour que deux agrégats incidents subissent une collision pendant ces 3  $\mu$ s de "strobe" soit négligeable.

#### **2.3.4.b Programme d'acquisition**

L'organigramme du programme d'acquisition est présenté sur la Figure 2.10. Le programme d'acquisition est construit avec le logiciel Kmax (SPARROW). Ce logiciel permet la gestion des modules situés dans le châssis CAMAC et l'enregistrement des données dans des fichiers. La création d'afficheurs et le tri en ligne des données dans des histogrammes permettent le contrôle de l'expérience.

Tous les paramètres de l'expérience, tels que la pression en amont du capillaire jet, la température du four contenant le C<sub>60</sub>, la tension de déviation du système d'échantillonnage, et

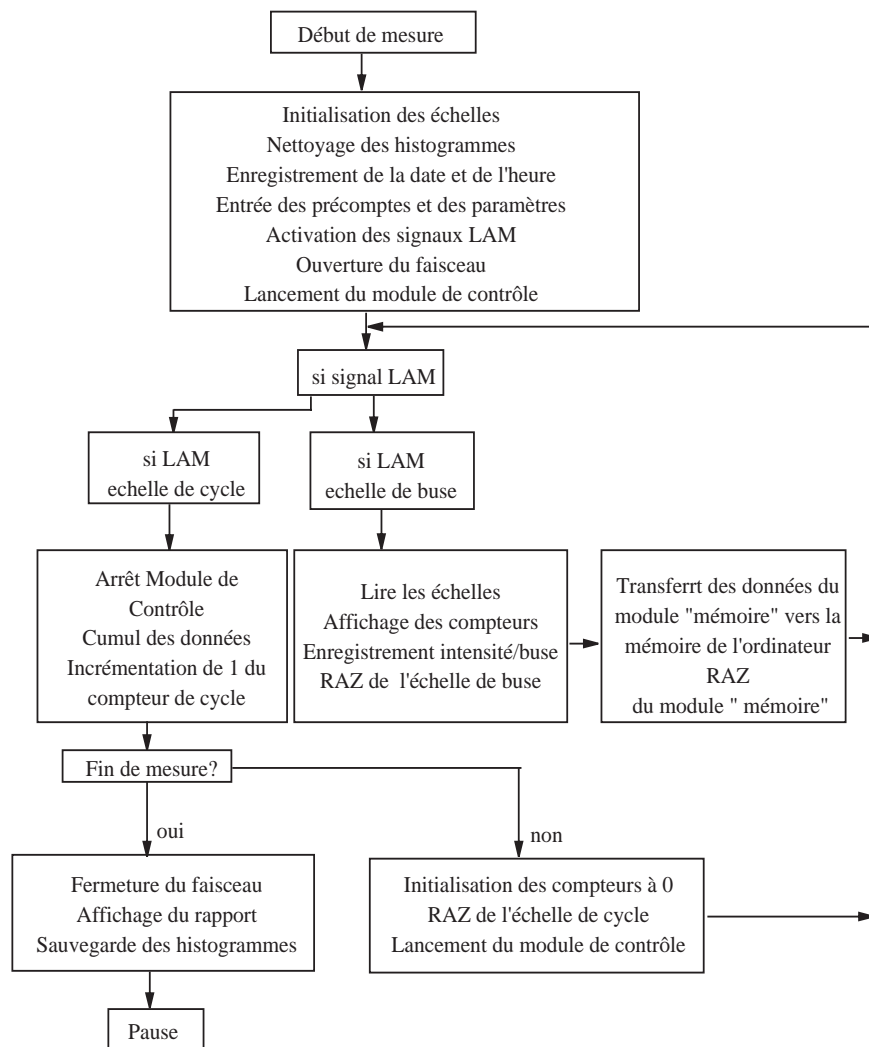


FIG. 2.10: Organigramme du programme d'acquisition.

le champ magnétique dans la chambre de détection, sont enregistrés en début d'acquisition. En fin de salve (déterminée par un LAM délivré par l'échelle de buse), les comptages sont affichés et les données du module "mémoire" sont transférées vers la mémoire de l'ordinateur. Le temps nécessaire pour ce transfert dépend du nombre de données et varie de 0,5 s à une dizaine de secondes. En fin de cycle (déterminé par un LAM délivré par l'échelle de cycle), l'ensemble des histogrammes de contrôle sont réactualisés et les procédures de fin de mesure sont lancées.

A chaque mesure (c'est-à-dire un nombre de cycles définis par un certain nombre de salves) correspond alors un fichier de données dans lequel sont stockés les comptages et les événements de fragmentation.

### 2.3.4.c Constitution du fichier d'analyse

Quatre détecteurs permettent l'identification directe des fragments. Cependant, le détecteur "DET3" ne peut détecter simultanément tous les gros fragments chargés. Il détecte soit  $H_3^+$ , soit  $H_5^+$ , soit  $H_7^+$ , soit  $H_7^+$  et  $H_9^+$ , soit  $H_{11}^+$ ,  $H_{13}^+$ , ...,  $H_{21}^+$  ou bien encore  $H_{17}^+$ , ...,  $H_{29}^+$ . Le fichier de données analysé pour chacune des tailles d'agrégats incidents correspond à un jeu de données pour lesquelles le détecteur "DET3" est positionné pour détecter les ions moléculaires  $H_3^+$ . Dans un tel fichier sont enregistrés, événement par événement, la nature et le nombre de fragments détectés. En sommant pour chaque événement la masse des fragments détectés (neutres et chargés), on a accès à la somme des masses des fragments chargés non détectés (SCND). Ce fichier appelé "fichier principal" correspond à une partie des données disponibles.

On dispose par ailleurs de fichiers de données annexes obtenus dans des conditions expérimentales similaires excepté la position du détecteur "DET3" placé pour détecter des fragments de taille supérieure à trois unités atomiques. La comparaison des données du fichier principal avec celles des fichiers annexes pour un même nombre d'agrégats fragmentés permet l'identification des gros fragments chargés dans les événements du fichier principal.

Une fois l'identification des gros fragments réalisée, on trouve encore une minorité d'événements pour laquelle la somme des masses de tous les fragments (détectés ou identifiés) de l'événement reste inférieure à la masse de l'agrégat incident. Pour ce type d'événements, il reste donc des fragments non identifiés (en général une à deux unités atomiques). Ces fragments sont de petites tailles. En effet, de tels fragments sont très sensibles à la répulsion qui peut intervenir dans la dissociation d'une molécule ou lorsque le système est multiionisé. Ainsi, lorsque le nombre de fragments chargés devient important, les protons et ions moléculaires  $H_2^+$  peuvent subir une forte répulsion et sortir du cône d'acceptance des détecteurs. Des mesures complémentaires avec des détecteurs de plus grande surface collectrice ont permis de déterminer dans quelle mesure, les fragments chargés ou neutres n'étaient pas détectés. Ces informations supplémentaires ont permis de déterminer au cas par cas la nature des fragments non détectés dans cette minorité d'événements.

A l'issue de cette identification, on obtient un jeu de données complet pour la fragmentation d'un agrégat de taille donnée.

## 2.4 Dispositif expérimental de l'expérience "Impact de protons et d'atomes d'hydrogène rapides sur des molécules d'eau"

L'objet de cette expérience est l'étude de la production d'ions à la suite de collision entre une molécule d'eau et un proton ou un atome d'hydrogène rapide, dans la gamme d'énergie incidente 20-150 keV. Ce qui caractérise ce dispositif du précédent, c'est qu'il permet de déterminer, en coïncidence, l'état de charge final du projectile et la nature des différents fragments chargés issus de l'excitation de la cible.

Le montage expérimental est constitué de cinq parties (voir Figure 2.11) :

- le système de définition du faisceau et d'échantillonnage
- la cible, jet effusif de vapeur d'eau
- le dispositif d'analyse magnétique de l'état de charge final du projectile
- le dispositif d'analyse par temps de vol des fragments chargés de la cible
- le système d'acquisition des données

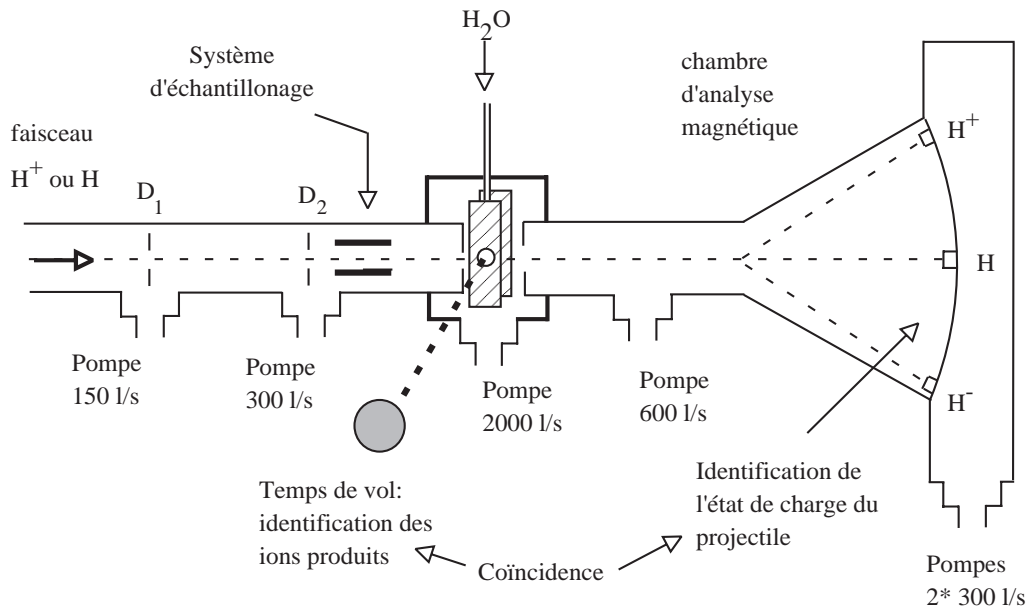


FIG. 2.11: Représentation schématique du montage expérimental.

Le faisceau de protons ou d'atomes d'hydrogène est produit à partir du dispositif de l'accélérateur SAMES comme cela a été décrit au § 2.2. Le système de définition et d'échantillonnage est analogue à celui du dispositif précédent (§ 2.3.1). Aussi nous ne décrirons que les quatre dernières parties.

### 2.4.1 La cible : jet effusif de vapeur d'eau

Le jet de vapeur d'eau est formé par une détente adiabatique dans un capillaire en inox (perpendiculaire au faisceau) de longueur  $L=4$  cm et de diamètre intérieur  $d=0.5$  mm. Ce tube cylindrique est relié à une enceinte contenant de la vapeur d'eau sous une pression  $P_0$  comprise entre 3 et 4 mbar. Cette vapeur est en équilibre avec de l'eau contenue dans un petit réservoir annexe en cuivre placé dans un vase Dewar thermostaté à  $-18^\circ\text{C}$ . Cette température est obtenue à partir d'une solution de glace pilée saturée en sel. La pression en vapeur dans l'enceinte, qui correspond à la pression de vapeur saturante de l'eau dans le réservoir, reste sensiblement constante tout au long d'une série de mesure. Il en est de même pour l'épaisseur de la cible que l'on détermine à partir des valeurs de sections efficaces absolues publiées dans la littérature [19,20].

L'eau utilisée pour la cible a été purifiée selon une procédure proche de celle décrite dans la référence [19]. Dans une première étape, l'eau est déminéralisée, puis distillée. La deuxième étape consiste à éliminer les gaz dissous dans l'eau en pompant le milieu gazeux en équilibre avec le liquide. Dans la troisième étape qui a lieu en début d'expérience, on purge l'enceinte contenant la vapeur d'eau lorsque l'eau du réservoir annexe est gelée. Cette troisième étape se justifie par le fait que la solubilité de ces gaz dans l'eau est plus faible à basse température [21]. Une analyse préliminaire des fragments chargés de la cible après interaction avec le faisceau permet de vérifier la pureté de la cible. La cible obtenue dans ces conditions à une épaisseur telle que le taux d'interaction entre le faisceau et la cible est de l'ordre de 1%, ce qui correspond à un régime de collision unique.

### 2.4.2 Détection de l'état de charge final du projectile

Quelle que soit la nature du faisceau ( $\text{H}^+$  ou  $\text{H}$ ), l'interaction d'une entité de celui-ci avec une molécule de la cible ( $\text{H}_2\text{O}$ ) a pour effet la formation de trois entités différentes :  $\text{H}$ ,  $\text{H}^+$  ou  $\text{H}^-$ . Ces trois espèces sont séparées par le champ magnétique créé par l'électro-aimant placé à l'entrée de la chambre d'analyse déjà décrite précédemment (§ 2.3.3). Ces entités sont ensuite détectées par des channeltrons qui sont situés à l'emplacement des détecteurs à barrière de surface "DET1", "DET4", et "DET5", qui à basse énergie ( $<40$  keV) sont inopérants. Un channeltron est un détecteur répondant par un haut gain d'électrons à l'arrivée d'ions, d'électrons, de rayons X ou d'autres radiations d'énergie suffisante pour induire une émission électronique secondaire par impact de particule sur la face avant de géométrie conique. Ce type de détecteur délivre une impulsion d'une durée de 10 ns et d'amplitude de l'ordre de 1 mA, caractéristiques tout à fait adaptées à une mesure de temps.

### 2.4.3 Analyse par temps de vol des fragments chargés issus de la cible

Lorsque le faisceau pénètre dans la chambre de collision, il interagit avec les molécules d'eau. Ces dernières peuvent alors être ionisées pour donner l'ion parent  $\text{H}_2\text{O}^+$  où se fragmenter en divers ions tels que :  $\text{H}^+$ ,  $\text{O}^{2+}$ ,  $\text{O}^+$  et  $\text{OH}^+$ . Un champ électrique permet d'extraire le ou les fragments chargés de la molécule d'eau, qui sont ensuite accélérés pour entrer dans un dispositif de temps de vol. Après un parcours dont la durée dépend de la masse et de l'état de charge du fragment, celui-ci est détecté par un channeltron.

#### 2.4.3.a Description du dispositif de temps de vol

Le dispositif d'analyse des fragments de la cible par mesure de temps de vol est représenté sur la Figure 2.12. Ce dispositif de temps de vol a été développé à partir d'un dispositif utilisé par L. Cordis et al. [22] pour étudier la photoionisation d'agrégats de xénon.

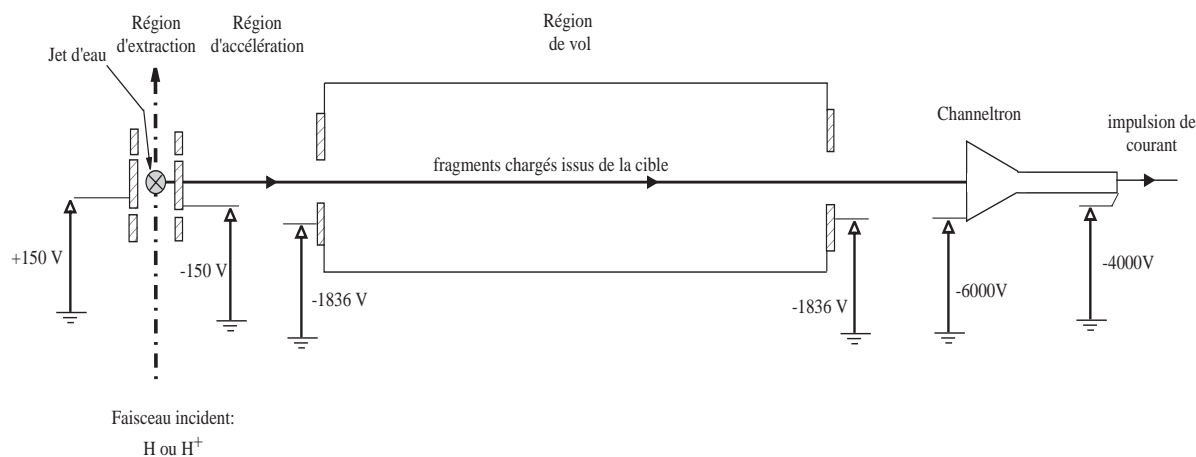


FIG. 2.12: Schéma du dispositif de temps de vol.

L'interaction entre les molécules d'eau et les entités du faisceau a lieu dans la région d'extraction dans laquelle règne un champ électrique dirigé vers la région de vol. Ce champ électrique est induit par une différence de potentiel de 300 V appliquée entre deux plaques espacées de 10 mm. Deux paires de plaques ont été ajoutées. Dans la zone comprise entre ces deux paires de plaques règne un champ électrique de même intensité que dans la zone d'extraction, mais de sens opposé. Ces deux jeux de plaques permettent ainsi de compenser la courbure du faisceau dans la zone d'extraction.

Les fragments de la cible chargés positivement pénètrent ensuite dans une région d'accélération. Les ions sont soumis sur 50 mm à une accélération constante produite par huit électrodes

planes sur lesquelles est uniformément répartie une différence de potentiel de 1686 V (seules les deux plaques extrêmes sont représentées sur la Figure 2.12).

La troisième partie du dispositif de temps de vol est constituée d'un tube de 150 mm de longueur porté au même potentiel que l'électrode accélératrice. A la sortie du tube précédent, les fragments chargés sont enfin soumis à une différence de potentiel de l'ordre de 4 kV sur une distance de 40 mm afin de minimiser les fluctuations sur le temps de détection des ions, fluctuations dues à la forme conique de la face d'entrée du channeltron situé au bout de ce parcours.

### 2.4.3.b Plan de focalisation

Pour que le temps de vol fonctionne dans des conditions de résolution optimales, il faut que tous les fragments chargés de même rapport  $q/m$  arrivent sur le détecteur au bout du même intervalle de temps séparant leur création de leur détection. Au bout de cet intervalle de temps, ils doivent donc être situés dans le plan où est situé le détecteur. Le plan qui possède cette propriété est le plan de focalisation dont on peut faire varier, dans notre dispositif, la position en modifiant les valeurs des différents champs [23].

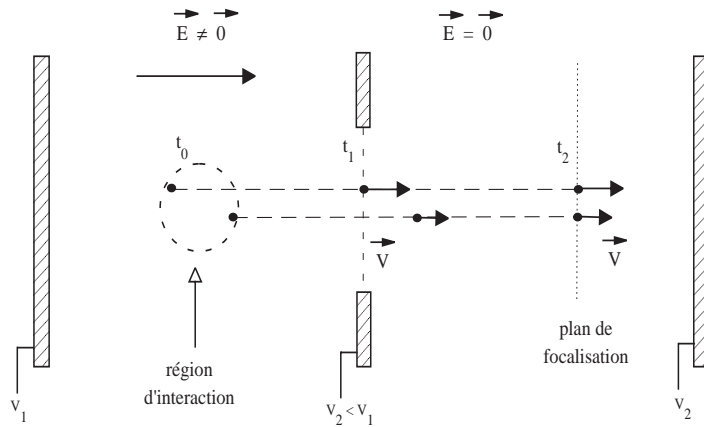


FIG. 2.13: Plan de focalisation.

Les premiers spectromètres à temps de vol n'étaient constitués que de deux régions, la région d'extraction et la région de vol. La Figure 2.13 illustre parfaitement ce qui se passe pour deux fragments chargés de même rapport  $q/m$  produits en deux endroits différents de la région d'extraction. Les performances de ces instruments ont été analysées en détail par Eggers, Stephens et Friedland [24–26]. L'inconvénient de ce type de dispositif, c'est que la position du plan de focalisation est fixée par les caractéristiques géométriques du système, et ne peut être modifiée en faisant varier les potentiels  $V_1$  et  $V_2$ , ce qui limite fortement la résolution.

Wiley et McLaren ont montré qu'en ajoutant une région d'accélération entre la zone d'extraction et la région de vol (Figure 2.14) on pouvait définir un plan de focalisation dont la position varie en fonction du rapport des champs électriques, c'est-à-dire en fonction des différences de potentiel appliquées sur les deux grilles [27]. Ceci permet de positionner le plan de focalisation en tout endroit de la région de vol. On désigne par  $s$  la distance entre la zone

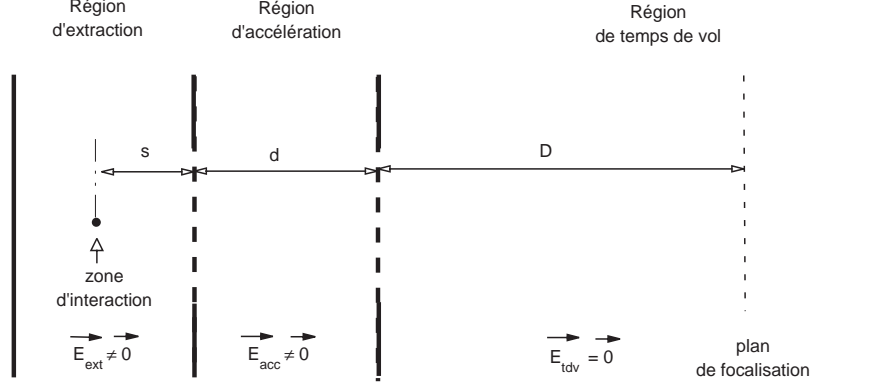


FIG. 2.14: Géométrie de base pour un spectromètre à temps de vol avec deux régions en champ électrique.

d'interaction et la plaque commune à la région d'extraction et d'accélération, par  $d$  la longueur de cette région et par  $D$  la distance entre la face d'entrée de la région de vol et le plan de focalisation dont on a fixé la position. Si  $E_{ext}$  et  $E_{acc}$  sont les intensités des champs électriques respectivement dans les régions d'extraction et d'accélération, alors la distance  $D$  est donnée par la relation suivante (condition de Wiley et McLaren) :

$$D = 2sk^{\frac{3}{2}} \left( 1 - \frac{1}{k + k^{\frac{1}{2}}} \frac{d}{s} \right)$$

où  $k$  est défini par le rapport :

$$k = (sE_{ext} + dE_{acc}) / sE_{ext}$$

### 2.4.3.c Choix des potentiels

Nous avons vu que la résolution est optimale lorsque le plan de focalisation coïncide avec la face d'entrée du détecteur qui, dans ce cas, doit être plane. Avec notre dispositif, nous ne sommes pas dans ces conditions puisque la surface de l'entrée du channeltron est conique. Cela induit des différences en temps liées à la position de l'impact du fragment chargé sur l'ouverture conique. Aussi nous appliquons une post-accélération aux fragments à la sortie de la région de



vol. Le plan de focalisation est placé le plus près possible du détecteur, c'est-à-dire au niveau de la face de sortie de la région de vol. Compte tenu des caractéristiques géométriques du dispositif et des conditions de Wiley et McLaren, le rapport entre les tensions d'accélération et d'extraction doit être de l'ordre de 5,6.

Compte tenu des caractéristiques géométriques de notre dispositif de temps de vol, les valeurs de potentiels appliqués correspondant à une résolution optimale sont indiquées sur la Figure 2.12.

#### 2.4.3.d Estimation du temps de vol pour les divers fragments chargés

Le calcul du temps de vol théorique des fragments issus de la cible permet d'une part d'associer à chacun des pics d'un spectre d'analyse la nature de l'ion détecté, d'autre part de déterminer les caractéristiques du dispositif et du système d'acquisition nécessaire pour obtenir la résolution souhaitée.

Considérons que les différents ions sont produits à mi-distance des deux plaques de la région d'extraction et avec une vitesse longitudinale initiale qui peut être non nulle. Le temps  $T$ , entre l'instant de formation de l'ion et l'instant de son arrivée sur le plan perpendiculaire à l'axe de symétrie et placé au début de la face d'entrée du channeltron, est égal à :

$$T = T_{ext} + T_{acc} + T_{tdv} + T_{postacc}$$

$T_{ext}$  est le temps mis par un ion de masse  $m$  et de charge  $q$  pour parcourir la région d'extraction. A partir du théorème de l'énergie cinétique on montre que ce temps est égal à :

$$T_{ext} = \frac{\sqrt{2m}}{qE_{ext}} (\sqrt{qsE_{ext} + U_0} \pm \sqrt{U_0})$$

où  $U_0$  est l'énergie cinétique correspondant à la composante longitudinale de la vitesse initiale de l'ion. Les signes  $\pm$  correspondent à des vitesses initiales dirigées vers le channeltron ou à l'opposé. De la même manière le temps mis par cet ion pour parcourir la région d'accélération  $T_{acc}$  est :

$$T_{acc} = \frac{\sqrt{2m}}{qE_{acc}} (\sqrt{qsE_{ext} + qdE_{acc} + U_0} - \sqrt{qsE_{ext} + U_0})$$

et le temps mis par cet ion pour parcourir la région de vol,  $T_{tdv}$ , est :

$$T_{tdv} = \frac{\sqrt{2m}D}{2\sqrt{qsE_{ext} + qdE_{acc} + U_0}}$$

Enfin,  $T_{postacc}$  est le temps mis par cet ion pour parcourir la distance  $l$  comprise entre la sortie de la région de vol et la face d'entrée du channeltron. Cette région étant soumise au champ électrique  $E_{postacc}$ , il vient :

$$T_{postacc} = \frac{\sqrt{2m}}{qE_{postacc}} (\sqrt{qsE_{ext} + qdE_{acc} + qlE_{postacc} + U_0} - \sqrt{qsE_{ext} + qdE_{acc} + U_0})$$

L'application numérique des relations précédentes permet de dresser la tableau des prédictions des différents temps de vol pour les fragments chargés issus de l'ionisation de l'eau. On considère ici une vitesse longitudinale nulle. Le tableau 2.1 est donc obtenu avec :  $U_0=0$  eV,  $s=5$  mm,  $d=50$  mm,  $D=150$  mm,  $l=40$  mm,  $E_{ext}=30$  kV/m,  $E_{acc}=33,76$  kV/m et  $E_{postacc}=100$  kV/m.

Ions	Temps de vol (ns)
$H_2O^+$	2084
$OH^+$	2025
$O^+$	1965
$O^{2+}$	1389
$H^+$	491

TAB. 2.1: Temps de parcours théorique des différents fragments chargés issus de l'ionisation de l'eau.

Cette étude permet d'avoir une base en temps pour identifier la nature des fragments associés à chacun des pics apparaissant lors de l'analyse des données.

D'après le tableau précédent, la dispersion en temps nécessaire pour distinguer deux fragments de nature différente doit être inférieure à 60 ns.

#### 2.4.3.e Estimation des fluctuations en temps intrinsèques au dispositif

Compte tenu des caractéristiques du dispositif, les fluctuations en temps intrinsèques au dispositif peuvent avoir trois origines :

- le plan de focalisation est éloigné de la surface d'entrée du channeltron.
- les ions issus d'une dissociation ont une vitesse longitudinale non nulle.
- la face d'entrée du détecteur a une surface conique et non plane.

Dans cette étude on ne considère pas les fluctuations en temps liées à la stabilité des potentiels appliqués sur les plaques (estimée à  $10^{-4}$  par le constructeur), ni les fluctuations en temps liées à l'électronique du système d'acquisition.

Commençons par estimer les fluctuations liées à la première cause. Les ions peuvent se produire dans des zones différentes de la région d'extraction. Nous avons vu que les ions, de

vitesse initiale nulle, sont tous présents au même instant dans le plan de focalisation. Cependant ce plan n'est pas confondu avec la surface d'entrée du channeltron. Deux cas extrêmes peuvent être rencontrés. Soit l'ion est produit au niveau de la plaque délimitant les régions d'extraction et d'accélération (équivalent à avoir  $s=0$  mm dans la Figure 2.14), soit l'ion est produit au niveau de l'autre plaque de la région d'extraction ( $s=10$  mm). La différence des temps de parcours pour chacun de ces deux cas extrêmes permet d'estimer la contribution à la fluctuation en temps pour chacun des ions. Le résultat est indiqué sur le tableau suivant :

Ions	Fluctuation en temps (ns)
$\text{H}_2\text{O}^+$	5,6
$\text{OH}^+$	5,4
$\text{O}^+$	5,2
$\text{O}^{2+}$	3,6
$\text{H}^+$	1,4

TAB. 2.2: Contribution aux fluctuations en temps liée à la position de l'ion lors de sa formation dans la région d'extraction.

Comme attendu, le fait que l'entrée du channeltron ne coïncide pas avec le plan de focalisation, induit une faible dispersion en temps de l'ordre de 5 ns pour l'ion parent  $\text{H}_2\text{O}^+$  et n'empêche pas d'atteindre la résolution souhaitée.

Les ions issus d'une dissociation de l'ion parent possèdent une vitesse de répulsion. L'énergie moyenne de répulsion pour ces ions, estimée à partir des courbes de potentiel de l'ion  $\text{H}_2\text{O}^+$  [28], est de l'ordre de 300 meV. Il en résulte une composante longitudinale de la vitesse non nulle. Nous ne considérons pas ici des ions issus d'une dissociation de l'ion parent doublement chargé  $\text{H}_2\text{O}^{++}$ . En effet ce type de processus est minoritaire dans la gamme de vitesse considérée [20]. De même, on ne prend pas en compte la vitesse donnée à la cible via un processus impulsif, la vitesse relative entre cible et projectile étant trop importante pour avoir une contribution sensible [29]. En considérant que  $U_0$  est au maximum égal à 300 meV et que la vitesse longitudinale est soit dirigée vers le channeltron, soit dans la direction opposée, on en déduit la contribution à la fluctuation en temps (Tableau 2.3).

Ions	Fluctuation en temps (ns)
$\text{OH}^+$	22
$\text{O}^+$	22
$\text{H}^+$	5

TAB. 2.3: Estimation de la contribution aux fluctuations en temps liée à une composante longitudinale non nulle de la vitesse.

La dispersion en temps ne devient plus négligeable lorsque l'on prend en compte la

vitesse de répulsion des fragments. Elle reste tout de même inférieure à la précision nécessaire pour pouvoir distinguer les différents types d'ions.

La dernière contribution étudiée est liée à la géométrie conique de la face d'entrée du channeltron. En effet, selon la position de l'impact du fragment sur le cône un décalage en temps apparaît. Ainsi un fragment arrivant vers le bord extérieur de la surface paraîtra en avance par rapport à un ion de même nature mais reçu dans la région la plus interne de la surface d'entrée du channeltron (voir la Figure 2.15).

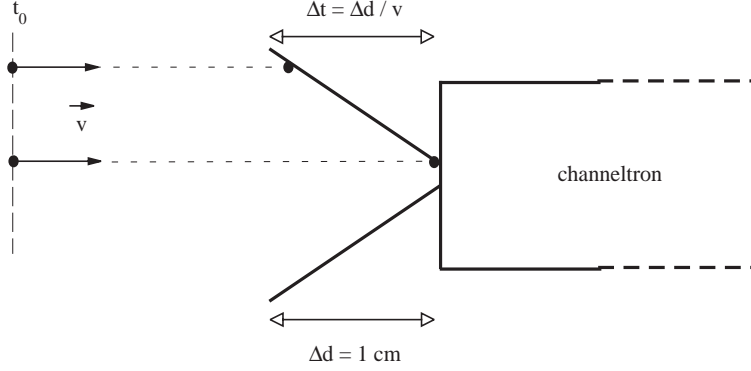


FIG. 2.15: Dispersion en temps liée à la géométrie du channeltron.

En appliquant le théorème de l'énergie cinétique sur la particule chargée, partant initialement de la région d'extraction sans vitesse initiale et avec un potentiel nul, et arrivant sur la face d'entrée du channeltron au potentiel  $V_{postacc}$ , on obtient la relation relative aux fluctuations en temps liées à la surface conique :

$$\Delta t = \sqrt{\frac{m}{q}} \frac{\Delta d}{\sqrt{2|V_{postacc}|}}$$

La contribution aux fluctuations en temps pour chacun des ions est donnée dans le tableau suivant :

Ions	Fluctuation en temps (ns)
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	40
OH <sup>+</sup>	38
O <sup>+</sup>	36
O <sup>2+</sup>	26
H <sup>+</sup>	9

TAB. 2.4: Contribution aux fluctuations en temps liée à la position de l'impact de l'ion sur la face d'entrée du channeltron.

Il apparaît que la géométrie de la face d'entrée est l'une des caractéristiques du dispositif qui contribue le plus aux fluctuations en temps. En sommant l'ensemble de ces contributions, il apparaît que la dispersion maximale en temps est de l'ordre de 50 à 60 ns pour les ions tels que  $O^+$ ,  $OH^+$  ou  $H_2O^+$ . A partir du Tableau 2.1, il apparaît que la séparation en temps des pics (qui doit être de l'ordre de 60 ns) est suffisante pour que la dispersion intrinsèque au dispositif ne soit pas un facteur limitant pour cette étude. Nous verrons dans la suite de ce chapitre que cette dispersion estimée est compatible avec celle mesurée.

#### 2.4.4 Système d'acquisition

Le système d'acquisition, présenté sur la Figure 2.16, permet d'assurer trois fonctions essentielles :

- le comptage des impulsions fournies par les channeltrons détectant l'état de charge final des projectiles
- la spectrométrie en temps de vol des fragments chargés issus de la cible
- la prise de données en coïncidence

##### 2.4.4.a Chaîne électronique liée à la détection de l'état de charge final du projectile

Les espèces composant le faisceau à l'issue de l'excitation avec des molécules de la cible ont été séparées selon leur charge par un électro-aimant. Trois channeltrons, disposés en fin de parcours dans la chambre d'analyse, détectent les trois types d'espèce ( $H^+$ ,  $H$  ou  $H^-$ ). Dans ce cas une impulsion de courant est créée, impulsion d'une amplitude de l'ordre de 1 mA et d'une durée d'une dizaine de ns. La durée du front montant de cette impulsion en courant n'excède pas la nanoseconde. Ce signal attaque un convertisseur courant/tension qui délivre alors le niveau haut d'un signal de logique TTL. Le basculement du niveau bas vers le niveau haut (synonyme de détection d'une particule) est également réalisé en moins d'une nanoseconde. Le niveau haut bascule de nouveau vers le niveau bas au bout d'une durée d'une dizaine de ns.

Ce signal est d'une part envoyé dans un discriminateur afin d'être comptabilisé dans une échelle. D'autre part ce signal entre dans un convertisseur TTL/ECL avant d'attaquer une voie d'un convertisseur temps-digital (Time to Digital Converter) dont le principe sera décrit ultérieurement. Les différents signaux issus des trois détecteurs entrent dans les différentes voies du TDC. Ces voies étant discernables lors de l'analyse, il est alors possible de connaître la nature du projectile après interaction avec une molécule d'eau.

##### 2.4.4.b Chaîne électronique liée à la détection des ions issus de l'ionisation de la molécule d'eau

Concernant les ions issus de la cible, le principe de détection est le même que celui qui a été décrit en détail précédemment. Néanmoins, les ions positifs issus d'au moins une ionisation

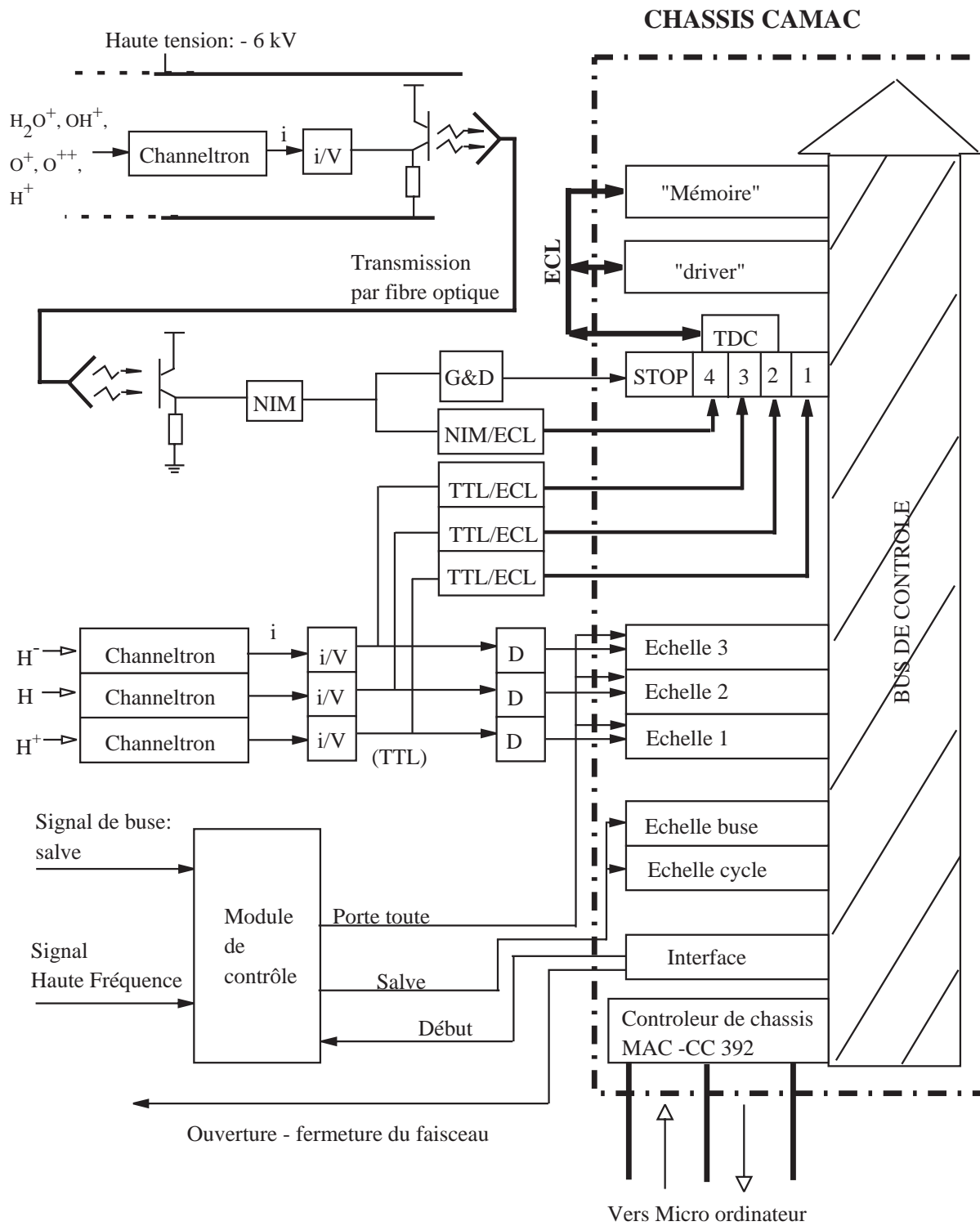


FIG. 2.16: Schéma du système d'acquisition.

d'une molécule d'eau arrivent dans le même channeltron. La nature de ces différents ions se déduit à posteriori en calculant le temps de vol des différents fragments.

Le channeltron délivre une impulsion de courant de même caractéristique temporelle que précédemment. L'impulsion de courant est convertie en une impulsion de tension qui attaque la source d'un phototransistor. La transmission de l'information jusqu'au module du châssis CAMAC est réalisée par fibre optique. Cette procédure est réalisée dans le but de découpler le système de temps de vol, portée à une haute tension, du reste du système d'acquisition lié électriquement à la terre.

La lumière issue de la fibre optique, modulée par le signal délivré par le channeltron, attaque le phototransistor d'un circuit électronique qui délivre alors un signal NIM. L'arrivée d'un ion sur le channeltron induit à cet endroit de la chaîne électronique un basculement rapide (moins de 1 ns) du signal de 0 V (niveau bas) vers -2 V (niveau haut) qui dure une dizaine de ns. Ce signal est dirigé vers deux voies. Il va d'une part vers un convertisseur NIM/ECL pour entrer dans une voie du TDC. D'autre part, ce signal va dans un module "Gate and Delay" qui lui induit un retard de 10  $\mu$ s. Ce signal retardé attaque l'entrée du TDC appelée "STOP". Le retard est tel que ce signal arrive sur cette entrée après l'ensemble des signaux des autres voies induits par le même événement (Figure 2.17). Ce mode de fonctionnement permet de fixer un instant de référence au TDC.

#### **2.4.4.c Module "mesure du temps" : TDC**

Lorsque le TDC reçoit un signal sur l'entrée STOP, il mesure les différences de temps entre l'instant d'arrivée des signaux et cet instant de référence. Cette procédure est réalisée pour l'ensemble des voies et ce pour toutes les impulsions arrivant dans un intervalle de temps de 32  $\mu$ s précédant l'arrivée de l'impulsion sur l'entrée STOP. Les différents temps mesurés avec une précision de 0,5 ns sont codés en deux mots de 16 bits chacun. Les huit premiers bits servent à coder la valeur du temps mesuré, tandis que les huit autres permettent d'identifier la voie étudiée. Cette série de doubles mots est précédée d'un mot appelé "chapeau" ou Header. La description du codage est la suivante :

##### *-Header*

bits 0-7 : identificateur du module, on choisit de le mettre à 1

bits 8-9 : valeur de résolution ; toujours égale à 0

bit 10 : égal à 0, cela implique que le module mesure le temps à partir du front montant du signal

bits 11-13 : ordre de l'événement

bit 14 : égal à 1, identifie le format double mot

bit 15 : égal à 1, il identifie le Header

*-Premier mot "temps"*

bits 0-7 : codage du temps de vol

bit 8 : égal à 1, indique que ce mot est de poids plus important que le second mot

bit 9 : égal à 0, cela implique que le module mesure le temps à partir du front montant du signal

bits 10-14 : identifient le numéro de la voie utilisée

bit 15 : égal à 0

*-Deuxième mot "temps"*

bits 0-7 : codage du temps de vol

bit 8 : égal à 1, indique que ce mot est de poids moins important que le second mot

bit 9 : égal à 0, cela implique que le module mesure le temps à partir du front montant du signal

bits 10-14 : identifient le numéro de la voie utilisée

bit 15 : égal à 0

Les bits de 10 à 14 des deux mots "temps" permettent d'identifier l'origine du signal (channeltrons  $H^+$ ,  $H$ ,  $H^-$  ou channeltron du temps de vol). Pour retrouver les temps mesurés par le module, on traduit en base dix les bits de 0 à 7 des deux mots "temps". Au premier, on le multiplie par 128 ( $2^8$  multiplié par 0,5) et on additionne cette valeur à celle du second mot "temps" qui aura, au préalable, été multipliée par 0,5 (la résolution du module en ns). On obtient ainsi le temps, mesuré en nanosecondes, entre l'instant de l'arrivée du signal sur sa voie et l'instant de l'arrivée du signal délivré par le module "Gate and Delay" sur la voie "STOP" du TDC..

#### **2.4.4.d Mesure du temps**

Pour déterminer la nature des ions issus de l'ionisation d'une molécule d'eau il faudrait être capable de mesurer l'intervalle de temps entre l'instant de formation de ces ions et l'instant où ils sont détectés dans le channeltron. Il est clair que l'instant de formation ne peut servir de base de temps pour la mesure, cet instant n'étant pas caractérisé directement par des signaux arrivant dans les voies du TDC. Sur la Figure 2.17 sont représentés les signaux à l'entrée de ces voies à l'issue d'une interaction entre une entité du faisceau et une molécule d'eau. L'origine du temps sur ce schéma correspond à l'instant de l'interaction entre le projectile et la cible. Dans cet exemple, l'état de charge final du projectile correspond à un atome d'hydrogène et la cible produit un ion (par exemple l'ion parent  $H_2O^+$ ).

Le temps  $t_1$  est le temps nécessaire au projectile pour atteindre le channeltron au bout de la chambre d'analyse, pour la mise en forme du signal et le transport de l'information jusqu'à



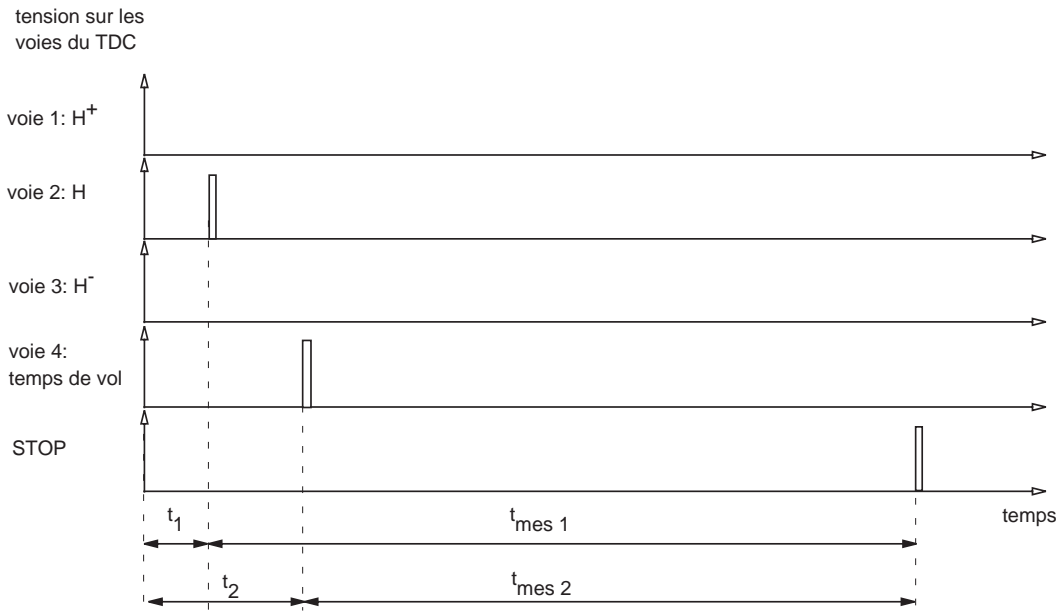


FIG. 2.17: Représentation schématique des signaux à l'entrée des voies du TDC.

la voie d'entrée du TDC. Compte tenu de la vitesse du projectile (dont l'énergie est comprise entre 20 et 150 keV) et la précision des éléments d'électronique, ce temps ne varie que de quelques nanosecondes d'un événement à un autre de même type. Aussi l'instant d'arrivée de ce signal peut servir de temps de référence pour la détermination des temps de vol.

Le temps  $t_2$  est le temps nécessaire à l'ion issu de la cible pour parcourir l'ensemble du dispositif de temps de vol, plus le temps de mise en forme et de transport du signal. Nous avons vu précédemment que ce temps est sujet à des fluctuations en temps intrinsèques au dispositif de l'ordre de 50 à 60 ns.

Le signal de STOP est une copie du signal délivré par le dispositif de temps de vol, mais retardé de  $10\ \mu\text{s}$ . Les temps codés par le TDC sont les temps  $t_{mes1}$  et  $t_{mes2}$ . Il s'avère que la précision du retard délivré par le module "Gate and Delay" est de l'ordre de 200 ns (c'est la fluctuation du temps  $t_{mes1}$  pour un processus donné).

L'arrivée du signal donnant l'état de charge du projectile peut servir de référence en temps. On effectue lors de l'analyse, pour chaque événement, la soustraction entre  $t_{mes2}$  et  $t_{mes1}$ . Par cette procédure on élimine les fluctuations en temps du module "Gate and Delay".

#### 2.4.4.e Description d'un événement

Un événement, lié à l'apparition d'un signal "STOP", contient l'information sur l'état de charge du projectile (via le numéro de voie) et celle sur la cible (via la mesure de temps de vol). Pour chaque événement, les données une fois codées sont transférées vers le module "mémoire".

géré par un "driver" via le bus rapide ECL.

La gestion en temps du système d'acquisition est régie par le "module de contrôle" qui est décrit en 2.3.4. La seule différence réside dans le fait que toutes les portes autorisent le comptage dans l'ensemble des échelles. En effet du fait de la nature du faisceau incident (monoatomique), l'intensité du faisceau incident est obtenue en sommant pour chacune des buses le nombre de coups comptés dans les trois échelles ( $H^+$ ,  $H$  et  $H^-$ ). A la fin d'une salve, l'ensemble des données du module "mémoire" est transféré vers la mémoire de l'ordinateur. Le programme d'acquisition est similaire à celui présenté en Fig. 2.10.

La Figure 2.18 est un exemple de spectre obtenu après l'analyse d'un jeu de données. Dans le cas présent, il s'agit du spectre de temps de vol correspondant à 6607 événements résultant de l'interaction entre une molécule d'eau et un proton à une énergie de 50 keV. N'ont été sélectionnés ici que les événements pour lesquels l'état de charge final du projectile est un proton. Ce spectre représente donc des ions créés à l'issue d'une ionisation directe de la molécule d'eau par le proton (sans échange de charge).

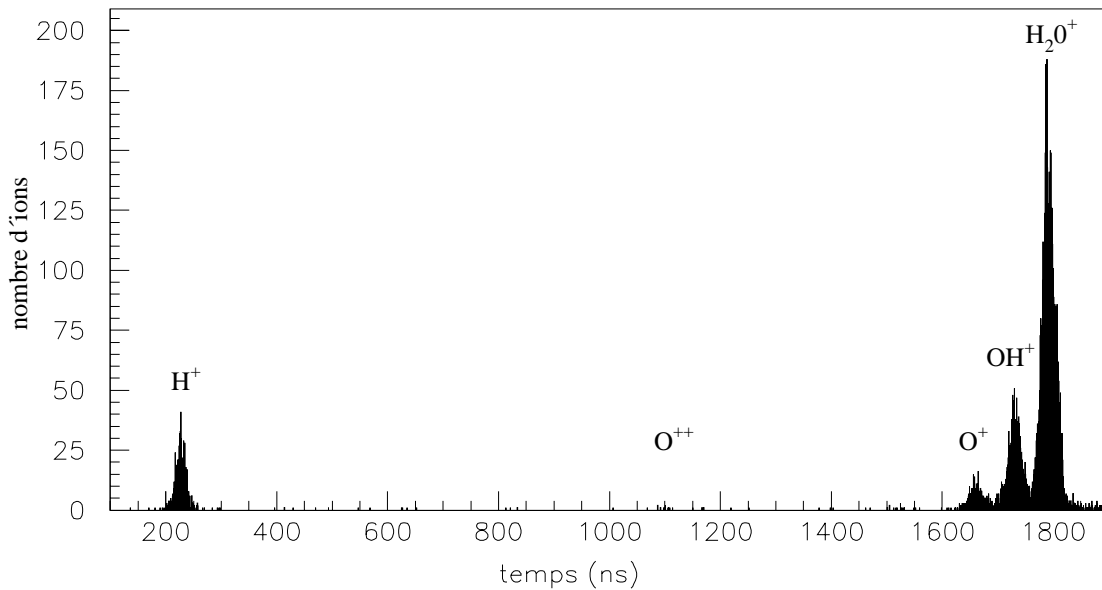


FIG. 2.18: Exemple de spectre de temps de vol résultant de l'ionisation directe de molécules d'eau par un proton à une énergie incidente de 50 keV.

Différents pics bien définis sont observables. En mesurant l'intervalle de temps entre deux pics et en comparant avec les données du Tableau 2.1 qui donnent les temps de vol des différents ions, on identifie la nature de chacun de ces pics. Nous rappelons que l'origine des temps sur ce spectre correspond à l'instant d'arrivée du signal issu du channeltron détectant les atomes d'hydrogène sur la voie correspondante du TDC. La largeur des pics à la base correspond

typiquement à 70 ns. Les estimations des fluctuations en temps intrinsèques au dispositif de temps de vol sont compatibles avec la largeur de la base des pics observée expérimentalement. Aussi, on peut penser que les éléments d'électronique n'induisent pas des fluctuations en temps qui seraient des facteurs limitants pour notre étude. La largeur à mi-hauteur de ces pics est de l'ordre de 25 ns ce qui permet la séparation d'un ion  $\text{OH}^+$  d'un ion parent  $\text{H}_2\text{O}^+$ .

# Bibliographie

- [1] M.J. Gaillard, A. Schempp, H.O. Moser, H. Deitinghoff, R. Genre, G. Hadinger, A. Kipper, J. Madlung et J. Martin, Sixth Intern. Symp. on Small Particules and Inorganic Clusters, ISSPIC 6, Chicago (1992), Z. Phys. D 26, S347 (1993) (Ed.)
- [2] R. Filliol, R. Genre, J.P. Lopez, J. Martin, H. Mathez, Rapport interne (1993)
- [3] W. Obert, Conference in Snowmass, Aspen, USA (1976)
- [4] Y. Chanut, J. Martin, R. Salin et H.D. Moser, 9<sup>me</sup> Colloque sur la physique des collisions atomiques et électroniques, Nice, (1982)
- [5] A. Schempp, H. Deitinghoff, J. Madlung, U. Bessler, J. Friedrich, J. Dehen, R. Veit, H.O. Moser, G. Hadinger, M.J. Gaillard, R. Genre, J. Martin, 2<sup>nd</sup> European Particle Accelerator Conference (EPAC 90), Edition Frontières
- [6] S. Louc, Thèse de doctorat, Lyon1 (1997)
- [7] M. Carré, M. Druetta, M.L. Gaillard, H.H. Bukow, M. Horani, A.L. Roche and M. Velghe, Molec. Phys., 40 (1980) 1453
- [8] A.M. Pointu, J. Perrin, J. Jolly, Technique de l'ingénieur, Traité génie électrique, D2835 (1997)
- [9] G. Bruhat, Electricité (8<sup>ème</sup> édition), Masson & c<sup>ie</sup>, 1963, Paris.
- [10] B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, E. Gerlic, S. Ouaskit, NIM B 101 (1995) 287
- [11] S. Ouaskit, B. Farizon-Mazuy, M. Farizon, M.J. Gaillard, E. Gerlic, M. Stern, A. Clouvas, A. Katsanos, Phys. Rev. A, 48 (1993) 1204
- [12] B. Dünser, M. Lezius, P. Scheier, H. Deutsh, T.D. Märk, Phys. Rev. Lett., 74 (1995) 3364
- [13] S. Martin, A. Denis, Y. Ouerdane, M. Carré, M.C. Buchet-Poulizac, J. Desesquelles, Phys. Rev. A, 46 (1992) 1316
- [14] S. Ouaskit, B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, A. Chevallier, N. Chevallier, E. Gerlic, M. Stern, Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes, 139 (1994) 141
- [15] B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, E. Gerlic, S. Ouaskit, Z. Phys. D, 33 (1995) 53
- [16] B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, E. Gerlic, S. Ouaskit, Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes, 144 (1995) 79

- [17] G. Asch et collaborateurs, Les capteurs en instrumentation industrielle, Ed. Dunod, 1987, Paris
- [18] R. Genre, Rapport interne (1995)
- [19] M.E. Rudd, R.D. Dubois, L.H. Toburen, T.V. Goffe, Phys. Rev. A, 31 (1985) 492
- [20] U. Werner, K. Beckord, J. Becker, H.O. Lutz, Phys. Rev. Lett., 74 (1995) 1962
- [21] J.H. Perry, Editor in chief, Chemical Engineer's Handbook, Ed. Mc Graw-Hill, 1950, New York, Toronto and London
- [22] L. Cordis, G. Ganteför, J. Heßlich, A. Ding, Z. Phys. D, 3 (1986) 323
- [23] U. Boesl, R. Weinkauf, E.W. Schlag, Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes, 112 (1992) 121
- [24] A.E. Cameron, D.F. Eggers, Rev. Sci. Instr., 19 (1948) 605
- [25] M.M. Wolff, W.E. Stephens, Rev. Sci. Instr., 24 (1953) 616
- [26] H.S. Katzenstein, S.S. Friedland, Rev. Sci. Instr., 26 (1955) 324
- [27] W.C. Wiley, I.H. McLaren, Rev. Sci. Instr., 26 (1955) 1150
- [28] F. Schneider, F. DiGiacomo, F.A. Gianturco, J. Chem. Phys., 105 (1996) 7560
- [29] Y. Picard, Thèse de doctorat, Paris XI (1999)



## Chapitre 3

# Etude des collisions à haute vitesse sur un atome d'hélium de $H_3^+$ et $H_2$ , constituants de l'agrégat d'hydrogène

### 3.1 Généralités

Un nombre important de travaux aussi bien expérimentaux que théoriques ont été menés afin d'étudier des collisions entre un atome d'hélium et un proton ou un atome d'hydrogène [1]. Ce type d'étude a retrouvé un intérêt nouveau pour des systèmes plus complexes, ceux constitués d'un atome en collision avec une entité moléculaire hydrogénée ( $H_2$ ,  $H_2^+$  ou  $H_3^+$ ). En effet, outre leur intérêt sur le plan théorique, ce type d'interaction intervient dans de nombreux domaines comme la chimie, l'astrophysique ou l'astrochimie [2], la recherche sur la fusion et les plasmas [3].

Dans notre gamme de vitesse, une collision entre un atome d'hélium (cible) et une entité atomique ou moléculaire (projectile) induit de manière prépondérante deux types de phénomènes : une simple (ou une double) capture électronique ou une excitation électronique du projectile pouvant aller jusqu'à l'ionisation (simple, voire double).

#### 3.1.1 Approche expérimentale

Le processus de capture consiste en une interaction entre la cible et le projectile qui amène ce dernier à capturer un ou plusieurs électrons de la cible. Ce type de comportement fût observé à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle et qualitativement interprété en 1912 par W. Wien [4]. Les premières mesures expérimentales précises d'un processus de capture induit par collision résultent des observations de G.H. Henderson en 1922 [5]. Il montra, par déviation magnétique, la présence de particules chargées, une et deux fois, dans un faisceau de particules alpha émis par une source radioactive. A la suite de ces observations, E. Rutherford fit alors les premières mesures quantitatives de sections efficaces de capture électronique d'ions  $He^{++}$  dans l'air [6].

Ces travaux ont été ensuite étendus à des faisceaux de protons par H. Bartels en 1930 [7]. Les progrès technologiques concernant les accélérateurs ont permis l'extension de ces travaux, avec des études sur différentes natures de cible sur une grande gamme d'énergie (quelques eV jusqu'à plusieurs MeV).

L'étude de la capture électronique a été ensuite étendue aux collisions entre entités moléculaires et atomiques (voir par exemple [8]). Concernant les entités hydrogénées, des mesures de sections efficaces de capture électronique par les ions moléculaires  $H_2^+$  et  $H_3^+$  induites par collision avec des cibles gazeuses de néon et d'argon ont été entreprises par R.H. Hughes et al. [9]. L'extension de ces travaux pour des collisions avec des électrons libres [10,11], et la comparaison avec les résultats obtenus pour les collisions avec un atome, sont une voie prometteuse pour comprendre les effets de chacun des constituants du système ion moléculaire-atome lors du processus de capture électronique.

Ces travaux peuvent, en outre, être vus comme une première étape vers l'étude de la capture électronique par un agrégat. C. Bréchignac et al. [12] ont réalisé ce type d'étude pour des agrégats métalliques. Ils se sont intéressés au processus de capture électronique, notamment par des agrégats  $Na_n^+$ , d'énergie de l'ordre du keV, sur un atome cible de césium pour différentes tailles de l'agrégat. Le groupe Interactions Particule-Matière (IPM) de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon a étendu cette étude au cas des agrégats moléculaires d'hydrogène chargés  $H_3^+(H_2)_m$ , d'énergie 60 keV/u sur un atome d'hélium [13,14].

L'excitation du cortège électronique peut induire des phénomènes autres que la capture électronique. En effet, elle peut conduire à une perturbation du nuage électronique du système sans échange d'électron entre le projectile et la cible. Cette perturbation peut, par exemple, amener un ou plusieurs électrons du système jusque dans des états du continuum. Dans ce cas, au moins un des constituants (projectile ou cible) est alors ionisé. Si une des entités est de nature moléculaire, l'ionisation de la molécule peut être suivie ou non d'une dissociation de celle-ci. Cependant des excitations électroniques peuvent également induire une dissociation de la molécule sans qu'il y ait ionisation de cette dernière.

L'ionisation résultant de la collision entre des atomes légers a fait l'objet d'un grand nombre d'études dans les années 30 à 50. Les mesures publiées dans la compilation de S.K. Allison [1] montrent l'ampleur du travail réalisé. Concernant les entités moléculaires, les études des canaux de dissociation, d'ionisation dissociative ou non dissociative résultant d'excitation électronique induite par impact avec un atome ou un ion sont plus récentes [15,16]. Elles se sont développées en raison de leur intérêt en astrophysique et en physique des plasmas. C'est dans ces perspectives qu'ont été entreprises les études des interactions d'ions moléculaires  $H_2^+$  et  $H_3^+$  et de molécule de dihydrogène  $H_2$  avec différentes cibles gazeuses dans des domaines d'énergie compris entre quelques keV et quelques MeV [17–23]. Par ailleurs, ces études sont déterminantes



pour la compréhension des phénomènes de fragmentation d'agrégats induite par collision.

Un important champ d'investigation en physique des agrégats concerne l'étude des caractéristiques de la fragmentation d'agrégats excités par des photons ou par des collisions avec des électrons, des atomes ou des surfaces [24]. Ainsi, le groupe IPM a mis en évidence la prédominance des processus d'ionisation pour les collisions à haute vitesse d'agrégats d'hydrogène avec un atome d'hélium [25]. M. Barat et al. [26] se sont intéressés à la dynamique de fragmentation de petits agrégats métalliques  $\text{Na}_n^+$  induite par collision sur un atome d'hélium ou une molécule de dihydrogène à des énergies de l'ordre du keV. Ces travaux mettent en évidence deux types d'excitation pour la gamme de vitesse correspondante : l'un de nature impulsionnelle correspondant à des interactions entre noyaux, l'autre de nature électronique avec une perturbation du cortège électronique du système. Dans le domaine de vitesse plus élevé dans lequel nous travaillons, la fragmentation de l'agrégat est due essentiellement à des excitations électroniques qui peuvent aller jusqu'à l'ionisation. Des travaux analogues ont été réalisés sur des agrégats covalents de fullerène ( $\text{C}_{60}$ ) [27] ou de petits agrégats de carbone [28].

### 3.1.2 Approche théorique

Parallèlement à ces études expérimentales, d'importants travaux théoriques ont été effectués [29]. Les différentes approches adoptées dépendent de la vitesse du projectile. On distingue ainsi trois domaines de vitesse : basses vitesses, vitesses intermédiaires et hautes vitesses. Le paramètre important est la vitesse relative qui doit être comparée à la vitesse orbitale de l'électron actif. La description des processus de capture et d'excitation électronique dépend en effet du temps d'interaction qui doit être comparé au temps de précession de l'électron dans la cible ou le projectile. Les différents modèles actuels rendent plus ou moins compte de la dépendance avec la vitesse du projectile incident des sections efficaces des différents processus observés expérimentalement.

Pour les vitesses incidentes petites devant la vitesse des électrons, le temps de collision est long par rapport au temps de précession des électrons autour du noyau. Le système projectile-cible peut être assimilé à une quasi-molécule durant la collision et les voies de sortie correspondent à la dissociation de cette quasi-molécule. Deux approches sont réalisées. L'une consiste à considérer que les électrons s'ajustent adiabatiquement à la quasi-molécule pendant le temps de collision. R.J. Furlan et A. Russek [30] ont utilisé ce modèle pour calculer les sections efficaces de capture et de dissociation induite par excitation vibrationnelle de l'ion moléculaire  $\text{H}_2^+$  dans la collision avec un atome d'hélium à basse énergie incidente (0.25 à 6 keV/u). Leurs résultats sont en accord avec l'expérience dans le domaine des très basses énergies incidentes (0.25 à 1 keV/u). En revanche ils soulignent la non validité de leur hypothèse pour de plus hautes vitesses.

La deuxième approche consiste à étudier les états diabatiques de la quasi-molécule (états moléculaires excités). Cette méthode permet alors de rendre compte des différents processus de capture et également des excitations électroniques pour les collisions à basse énergie incidente (entre 200 eV/u et 5 keV/u) entre un atome et une molécule di ou triatomique [31,32].

Dans le cas des très grandes vitesses incidentes et donc pour des temps de collision très courts devant le temps de parcours des électrons sur leur orbite, la collision peut être traitée comme une perturbation.

Le modèle de Bohr permet d'interpréter les excitations électroniques conduisant à l'ionisation d'un atome léger par collision sur une cible gazeuse atomique, elle-même composée d'éléments légers [33]. Dans ce cas, les dimensions des orbites des électrons de l'atome cible sont comparables à celle de l'orbitale de l'électron qui va être perdu par le projectile. Pour des collisions atomiques à très haute vitesse, il est alors possible de découpler l'effet des électrons et du noyau de la cible.

A la différence de l'ionisation (perte électronique) qui peut être décrite comme deux problèmes indépendants à deux corps, la capture électronique est un phénomène beaucoup plus complexe car les transferts d'énergie et de quantité de mouvement concernent au moins trois corps. Des modèles quantiques développés dans le cadre de l'approximation de Born [34,35] et le modèle classique de Thomas [36] rendent compte de l'évolution des sections efficaces de capture électronique à très haute vitesse. Notons que L. Spruch [37] a montré l'équivalence de ces deux modèles dans le cadre de l'approximation quasi-classique (états initial et final de nombres quantiques  $n, l$  élevés). Il apparaît que l'électron capturé peut être considéré comme étant libre au cours de l'interaction et subir deux collisions élastiques. Classiquement, cela revient à représenter la capture électronique par un processus de double diffusion de l'électron, dans un premier temps par le projectile et dans un deuxième par la cible.

Pour des vitesses intermédiaires, cas de notre étude expérimentale, la modélisation des processus de capture ou d'excitation électronique est plus délicate. La plupart des travaux théoriques utilisent alors des modèles ajustés, basés sur ceux décrivant les différents processus à haute et à basse vitesse. Ainsi, D. Belkic [38] utilise un modèle d'électrons indépendants qui décrit bien la capture électronique d'un proton (50 keV- 50 MeV) sur différentes cibles (He, N et O). A plus basse vitesse, ses approximations qui consistent à négliger les interactions électron-électron ne sont plus vérifiées. W. Fritsch et C.D. Lin [39] ont décrit la collision  $H^+ + H$  (1 à 20 keV) à partir d'un modèle basse vitesse étendu à une partie du régime intermédiaire. Les résultats de leurs calculs sont en accord avec les données expérimentales pour une gamme d'énergie comprise entre 1 et 5 keV. De plus, un accord qualitatif est également observé vis-à-vis des excitations électroniques pour les plus grandes énergies incidentes. Notons enfin qu'ils observent une évolution des

mécanismes d'excitation lorsque l'énergie incidente augmente. A basse énergie, l'interaction est réalisée par un couplage rotationnel, tandis que pour de plus hautes énergies c'est un processus d'excitation électronique qui domine.

De nouvelles voies sont explorées, du fait que le temps de collision reste très court devant le temps caractéristique de mouvement des noyaux dans le système moléculaire. En effet, dans ce régime de vitesse intermédiaire, la vitesse relative entre le projectile et la cible est de l'ordre de la vitesse de Bohr. Par conséquent, le temps d'excitation entre les deux corps est très court, de l'ordre de  $10^{-16}$  s. Ce temps d'excitation est d'une part plus petit d'un facteur 10 que la durée caractéristique d'une dissociation ( $\sim 10^{-15}$  s). D'autre part, ces temps sont beaucoup plus petits que la période de rotation ou de vibration des noyaux d'une entité moléculaire (respectivement  $10^{-13}$  et  $10^{-14}$  s). Par conséquent, les mouvements de rotation et de vibration peuvent être considérés comme étant "gelés" durant l'excitation [40]. Il en résulte que les processus dissociatifs d'une molécule peuvent être décrits en deux étapes [41]. Dans la première étape, qui a lieu pendant le temps de collision entre le projectile et la cible, l'interaction entre les deux corps induit une modification du cortège électronique du système qui peut conduire à un processus de capture ou d'ionisation. Dans la deuxième étape, qui se déroule sur un intervalle de temps beaucoup plus long, les noyaux des entités moléculaires relaxent sous l'effet des modifications du nuage électronique et peuvent conduire à la dissociation de la molécule.

Des extensions des modèles "basse vitesse" sont actuellement développées sur ces considérations. Elles consistent à traiter l'interaction en fixant les distances interatomiques des molécules pendant le temps de la collision, tout en prenant en compte l'ensemble des constituants (noyaux et électrons). Les études théoriques de M. Bacchus-Montabonel sur la capture électronique de  $B^{3+}$  sur une molécule de dihydrogène donnent des résultats en très bon accord avec les données expérimentales sur la gamme en énergie comprise entre 10 et 170 keV [42]. La géométrie du système  $B^{3+}-H_2$  au cours de la collision est représentée sur la Figure 3.1. Le schéma représente la configuration du système où les 3 noyaux atomiques sont dans le même plan (O,y,z), O étant le centre d'inertie de la molécule.

Le système est alors traité en deux étapes selon les deux échelles de temps définies précédemment. La première étape d'excitation du nuage électronique est décrite en considérant l'ensemble des constituants du système (électron et noyau) et en "gelant" un paramètre de la molécule de dihydrogène ( $r$  ou  $\theta$  fixé). Des études sont en cours pour décrire la deuxième étape de relaxation de la molécule excitée (évolution de  $r$  et de  $\theta$  au cours du temps). Notons que ce type d'approche pourrait être étendu à des systèmes plus complexes (molécules polyatomiques) en considérant des interactions localisées dans la molécule.

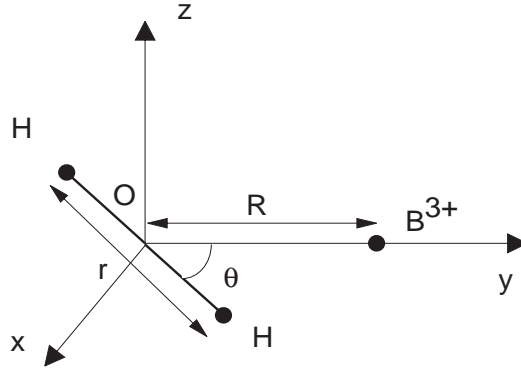


FIG. 3.1: Géométrie du système  $B^{3+}$ - $H_2$ .

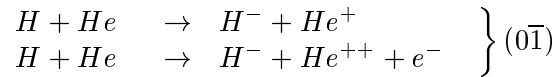
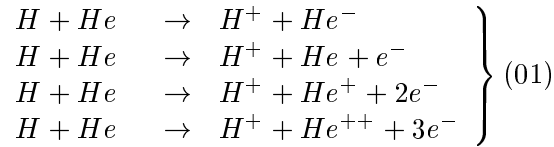
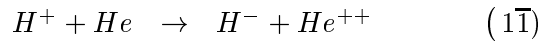
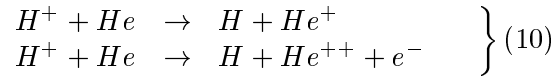
## 3.2 Processus de changement de charge du proton et de l'atome d'hydrogène

### 3.2.1 Section efficace de processus de changement de charge

#### 3.2.1.a Les différents canaux

L'étude de la capture électronique ou de l'ionisation des entités atomiques est une étape de référence pour l'étude de la collision entre un atome et une entité moléculaire. En effet, dans le cas d'une molécule, à la suite de la perturbation du nuage électronique se produit un mouvement des noyaux : c'est l'étape de relaxation de la molécule excitée. Nous nous attachons donc à étudier d'abord la dépendance en vitesse de ces modifications du cortège électronique (conduisant à l'échange de charge et l'ionisation) pour les cas les plus simples.

Les différents canaux que l'on peut observer pour des collisions  $H^+ + He$  ou  $H + He$  et qui correspondent à un changement de charge du projectile sont les suivants :



Signalons que les différents atomes peuvent être dans un état excité à l'issue de l'interaction. On distingue les processus de changement de charge suivants : la simple ou double capture électronique entre le projectile et la cible pour les protons (processus notés  $10$  et  $1\bar{1}$ ) ou l'atome d'hydrogène ( $0\bar{1}$ ), et l'ionisation de l'atome d'hydrogène ( $01$ ).

### 3.2.1.b Principe de mesure des sections efficaces

Nous venons de voir que deux états de charge différents sont observés à l'issue d'une interaction conduisant à un changement de charge pour les deux types de projectile. De manière générale, appelons A l'état de charge initial du projectile et B et C les deux états de charge finals associés à un changement de charge. Nous allons examiner comment évolue le nombre d'entités B et C en fonction de l'épaisseur de cible. Pour cela nous nous sommes reportés aux travaux exposés par S.K. Allison [1].

Considérons un faisceau constitué de l'entité A traversant une cible d'hélium d'épaisseur  $\epsilon$  (en atomes /cm<sup>2</sup>) (voir Fig.3.2). Dans le cadre du régime de collision unique, pour une épaisseur élémentaire de cible  $dx$  située autour de l'épaisseur moyenne  $x$ , l'intensité du faisceau  $N_A(x)$  est atténuée d'une quantité  $dN_A$  donnée par l'équation différentielle :

$$\frac{dN_A(x)}{dx} = -(\sigma_{AB} + \sigma_{AC})N_A(x) \quad (3.1)$$

où  $\sigma_{AB}$  et  $\sigma_{AC}$  sont respectivement les sections efficaces de changement de charge de A en B et de A en C.

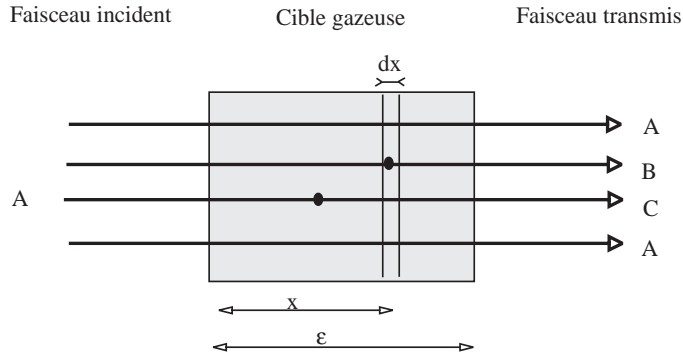


FIG. 3.2: Illustration schématique de l'interaction avec une cible.

De la même manière, la production des entités B et C, quantifiée par les intensités  $N_B$  et  $N_C$ , est régie dans le régime de collision unique par les équations différentielles :

$$\frac{dN_B(x)}{dx} = \sigma_{AB} N_A(x) \quad (3.2)$$

$$\text{et } \frac{dN_C(x)}{dx} = \sigma_{AC} N_A(x) \quad (3.3)$$

Après la traversée de la cible d'épaisseur  $\epsilon$ , le nombre d'entités B et C dans le faisceau est alors donné par :

$$N_B(\epsilon) - N_B(0) = N_{A_{inc}} \frac{\sigma_{AB}}{\sigma_{AB} + \sigma_{AC}} (1 - e^{-(\sigma_{AB} + \sigma_{AC})\epsilon}) \quad (3.4)$$

$$et \ N_C(\epsilon) - N_C(0) = N_{A_{inc}} \frac{\sigma_{AC}}{\sigma_{AB} + \sigma_{AC}} (1 - e^{-(\sigma_{AB} + \sigma_{AC})\epsilon}) \quad (3.5)$$

où  $N_B(0)$  et  $N_C(0)$  correspondent aux nombres d'entités B et C dans le faisceau en absence de jet gazeux et créées par des interactions de l'espèce A avec des molécules du gaz résiduel.  $N_{A_{inc}}$  est l'intensité du faisceau incident. Dans le cadre du régime de collision unique et pour de faibles épaisseurs de cible ( $(\sigma_{AB} + \sigma_{AC}) \epsilon \ll 1$ ), les taux de production des entités B et C sont alors donnés par les relations linéaires :

$$\frac{N_B(\epsilon) - N_B(0)}{N_{A_{inc}}} = \sigma_{AB} \epsilon \quad et \quad \frac{N_C(\epsilon) - N_C(0)}{N_{A_{inc}}} = \sigma_{AC} \epsilon \quad (3.6)$$

Nous avons mesuré ces taux de production pour différentes épaisseurs de cible  $\epsilon$ . En traçant ces grandeurs en fonction de l'épaisseur de cible, on observe un comportement linéaire pour les faibles valeurs de l'épaisseur. Par ajustement d'une fonction linéaire dans cette gamme d'épaisseur, on détermine les différentes sections efficaces de changement de charge du proton et de l'atome d'hydrogène. A titre d'exemple nous présentons sur la Figure 3.3, la mesure de la section efficace d'ionisation de l'atome d'hydrogène (01) à 50 keV. Nous avons reporté sur cette figure le taux de production de protons  $(N_{H^+}(\epsilon) - N_{H^+}(0))/N_{H_{inc}}$  en fonction de l'épaisseur de cible  $\epsilon$ . La courbe obtenue montre que le taux de production croît linéairement avec l'épaisseur de cible pour des épaisseurs inférieures à  $4.10^{14}$  atomes/cm<sup>2</sup>. La pente de la droite donne la valeur de la section efficace de perte électronique de l'atome d'hydrogène à 50 keV.

Le Tableau 3.1 donne l'ensemble des sections efficaces des processus de changement de charge mesurées pour des faisceaux de protons et d'atomes d'hydrogène à des énergies de 50 et 60 keV. Signalons que la distance entre la cellule d'échange de charge (où sont créés les atomes d'hydrogène) et la zone d'interaction est de l'ordre de 1.5 m. L'intervalle de temps entre l'instant de formation de l'atome d'hydrogène et l'instant de l'interaction avec un atome d'hélium est suffisamment long ( $\sim 0.5 \mu s$ ) pour pouvoir considérer les atomes d'hydrogène comme étant dans l'état fondamental 1s [43].

### 3.2.1.c Domaine d'épaisseur du régime de collision unique vis-à-vis des processus de changement de charge

La méthode de détermination des sections efficaces des processus de changement de charge mesurées précédemment est basée sur l'approximation de régime de collision unique.

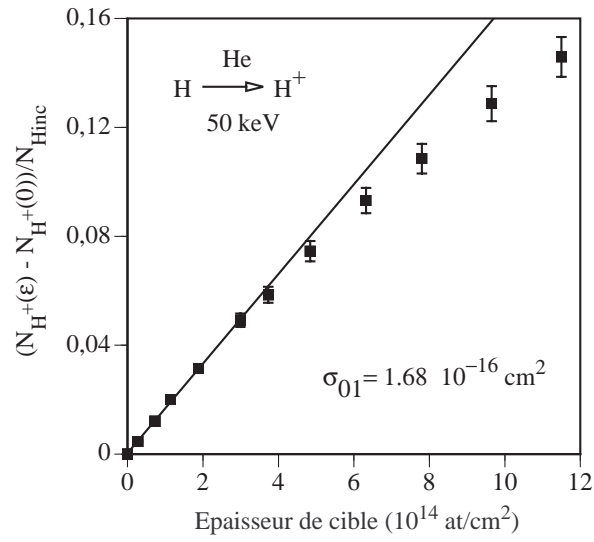


FIG. 3.3: Taux de production des protons en fonction de l'épaisseur de cible  $\epsilon$ . Trait plein : ajustement par une fonction linéaire pour des épaisseurs de cible inférieures à  $4 \cdot 10^{14}$  atomes/cm<sup>2</sup>

Section efficace	Energie du faisceau	
	50 keV	60keV
$\sigma_{10}$	$1.37 \cdot 10^{-16} \pm 0.21 \cdot 10^{-16}$	$1.15 \cdot 10^{-16} \pm 0.17 \cdot 10^{-16}$
$\sigma_{1\bar{1}}$	$6.30 \cdot 10^{-19} \pm 0.94 \cdot 10^{-19}$	$3.87 \cdot 10^{-19} \pm 0.58 \cdot 10^{-19}$
$\sigma_{01}$	$1.68 \cdot 10^{-16} \pm 0.25 \cdot 10^{-16}$	$1.48 \cdot 10^{-16} \pm 0.22 \cdot 10^{-16}$
$\sigma_{0\bar{1}}$	$0.57 \cdot 10^{-17} \pm 0.09 \cdot 10^{-17}$	$0.48 \cdot 10^{-17} \pm 0.07 \cdot 10^{-17}$

TAB. 3.1: Sections efficaces de changement de charge (en cm<sup>2</sup>) pour des faisceaux de protons et d'atomes d'hydrogène à 50 et 60 keV

Dans cette partie, nous allons nous attacher à déterminer les conditions dans lesquelles ce régime est réalisé. Pour cela, nous allons nous intéresser plus précisément au processus de simple capture électronique d'un faisceau de proton à 50 keV. La section efficace de ce processus a été déterminée précédemment et sa valeur ( $\sigma_{10}$ ) est donnée dans le Tableau 3.1.

Dans le cadre de l'approximation du régime de collision unique, pour une épaisseur de cible quelconque  $\epsilon$ , le taux de production d'atomes d'hydrogène dans un faisceau incident de protons est donné par une équation équivalente à (3.4) et (3.5) :

$$N_H(\epsilon) - N_H(0) = N_{H+inc} \frac{\sigma_{10}}{\sigma_{10} + \sigma_{1\bar{1}}} (1 - e^{-(\sigma_{10} + \sigma_{1\bar{1}})\epsilon}) \quad (3.7)$$

or, étant donnée que la section efficace de double capture est négligeable devant la section efficace de simple capture, le taux de production d'atomes d'hydrogène dans le faisceau

de protons peut s'écrire :

$$\frac{N_H(\epsilon) - N_H(0)}{N_{H+inc}} = 1 - e^{-\sigma_{10} \epsilon} \quad (3.8)$$

Sur la Figure 3.4 est représenté le taux de production d'atomes d'hydrogène en fonction de l'épaisseur de cible d'hélium. La courbe en pointillé correspond à la fonction définie par l'équation (3.8). Il apparaît que le régime de collision unique est bien vérifié jusqu'à une épaisseur de cible de  $5 \cdot 10^{14}$  atomes/cm<sup>2</sup>. Pour des épaisseurs de cible supérieures à la valeur précédemment indiquée il s'avère que le taux de production est inférieur à celui prévu par le régime de collision unique.

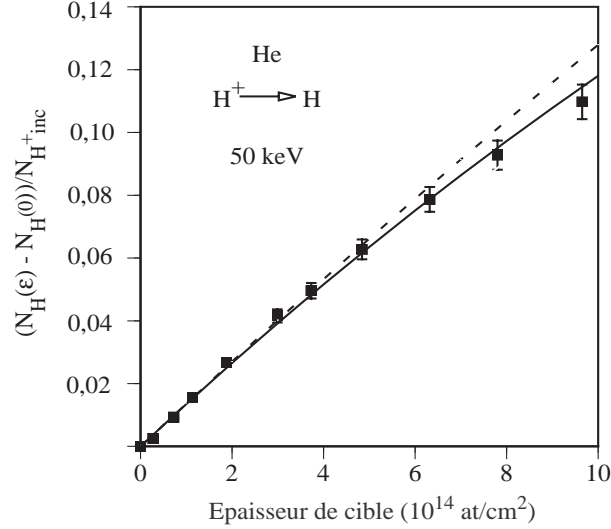


FIG. 3.4: Taux de production en atome d'hydrogène en fonction de l'épaisseur de cible  $\epsilon$ . Trait pointillé : régime de collision unique (Eq. 1.8). Trait plein : régime de double collision (Eq. 1.11).

On peut rendre compte de ce comportement en considérant un régime de double collision où les atomes d'hydrogène produits sont susceptibles d'interagir une seconde fois avec un autre atome de la cible gazeuse, ce qui peut ainsi induire une nouvelle modification de l'état de charge. Dans la suite de cette partie on néglige la production d'ions  $H^-$  par double capture électronique du proton sur l'atome d'hélium devant la production d'atomes d'hydrogène. Dans ce cas, l'équation différentielle régissant l'évolution de l'intensité du taux de production d'atomes d'hydrogène  $N_H(x)$  est donnée par :

$$\frac{dN_H(x)}{dx} = \sigma_{10} N_{H+}(x) - (\sigma_{01} + \sigma_{0\bar{1}}) N_H(x) \quad (3.9)$$

Le premier terme du membre de droite traduit la production d'atomes d'hydrogène par capture électronique des protons, tandis que le second terme traduit la perte de l'électron de ces atomes



au cours d'une seconde collision. En considérant, pour ces gammes d'épaisseur de cible, que le faisceau est essentiellement composé de protons et d'atomes d'hydrogène on a alors :

$$N_{H+inc} = N_{H+}(x) + N_H(x) \quad (3.10)$$

On obtient l'équation régissant le taux de production d'atomes d'hydrogène dans le faisceau de proton pour le régime de double collision :

$$\frac{N_H(\epsilon) - N_H(0)}{N_{H+inc}} = \left( \frac{\sigma_{10}}{\sigma_{10} + \sigma_{01} + \sigma_{0\bar{1}}} \right) (1 - e^{-(\sigma_{10} + \sigma_{01} + \sigma_{0\bar{1}}) \epsilon}) \quad (3.11)$$

La fonction correspondant à cette équation est représentée en trait plein dans la Figure 3.4. On constate qu'elle rend bien compte de l'évolution du taux de production mesuré sur toute la gamme d'épaisseur. On voit également que le régime de double collision vis-à-vis du processus de changement de charge est à prendre en considération lorsque l'épaisseur de cible est supérieure à  $5.10^{14}$  atomes/cm<sup>2</sup>. Cette méthodologie est étendue dans le cas des autres interactions faisant intervenir des molécules ou des agrégats moléculaires. Dans ce dernier cas, pour un taux de destruction des agrégats de 30%, le nombre de doubles collisions reste négligeable devant le nombre de collisions uniques [44–46].

### 3.2.2 Dépendance des sections efficaces de processus de changement de charge avec la vitesse

#### 3.2.2.a Capture électronique par un proton ou un atome d'hydrogène

Dans le passé, de nombreuses études expérimentales ont été menées sur les mesures des sections efficaces de simple et de double capture électronique par un proton ou de simple capture par un atome d'hydrogène. La compilation de H. Tawara et A. Russek [47] rend compte du grand nombre de travaux effectués. Ces mesures, réalisées sur une gamme en énergie comprise entre quelques keV et plusieurs MeV, permettent d'étudier la dépendance en vitesse des sections efficaces de changement de charge du proton et de l'atome d'hydrogène. Pour les basses énergies (inférieures à une vingtaine de keV) on trouve par exemple les travaux de J.F. Williams et D.N.F. Dunbar [18]. Pour des énergies plus importantes supérieures à 200 keV, on peut signaler les travaux de U. Schryber [48, 49], ainsi que ceux de J.F. Williams [50–52]. De même, de nombreux travaux ont été effectués pour des énergies intermédiaires. Nous citerons ceux de P.M. Stier et C.F. Barnett [53, 54], de F.J. de Heer et al. [55], L.H. Toburen et M.Y. Nakai [56], Y.M. Fogel et al. [57, 58].

Sur les Figures 3.5 a,b,c nous avons représenté l'ensemble des résultats extraits des références précédemment citées et correspondant aux trois canaux de capture (simple et double par le proton et simple par l'atome d'hydrogène) en fonction de l'énergie du faisceau incident. Dans les trois cas, on observe que la section efficace passe par un maximum.

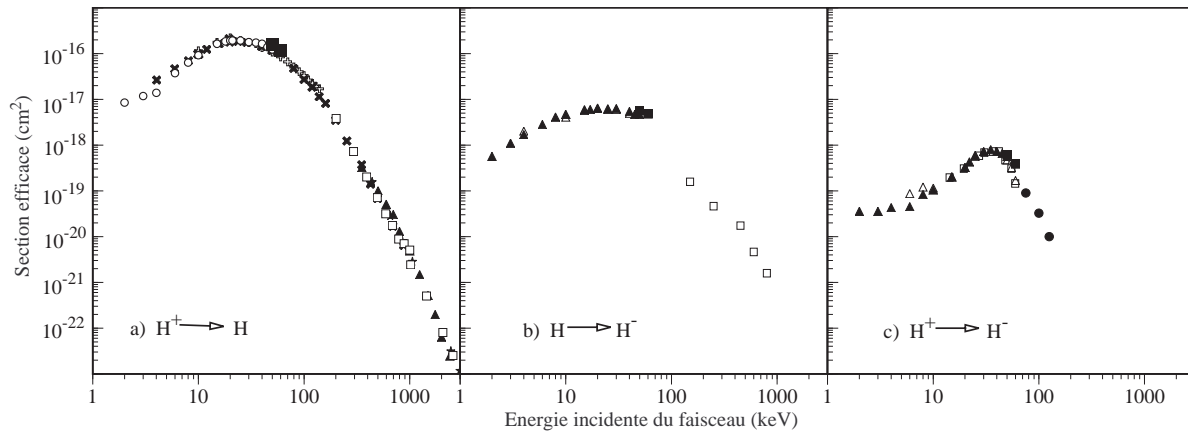


FIG. 3.5: Evolution de la section efficace de capture électronique en fonction de l'énergie du faisceau. a)  $\sigma_{10}$  :  $\circ$  J.F. Williams et D.N.F. Dunbar [18],  $\times$  P.M. Stier et C.F. Barnett [53,54],  $+$  F.J. de Heer et al. [55],  $\square$  U. Schryber [48],  $\blacktriangle$  J.F. Williams [50],  $\blacksquare$  ce travail. b)  $\sigma_{01}$  :  $\blacktriangle$  J.F. Williams [51],  $\triangle$  Y.M. Fogel et al. [57],  $\square$  U. Schryber [49],  $\blacksquare$  ce travail. c)  $\sigma_{11}$  :  $\blacktriangle$  J.F. Williams [52],  $\triangle$  Y.M. Fogel et al. [58],  $\square$  U. Schryber [49],  $\bullet$  L.H. Toburen et M.Y. Nakai [56],  $\blacksquare$  ce travail.

En ce qui concerne les canaux de simple capture électronique on distingue qualitativement la même dépendance en énergie pour les faisceaux de protons et d'atomes d'hydrogène. Dans les deux cas, on observe un maximum de la section efficace de capture pour une gamme en énergie comprise entre 10 et 100 keV et correspondant au régime intermédiaire. Signalons dans le cas de l'atome d'hydrogène une différence d'un ordre de grandeur sur la valeur de section efficace de capture. De plus, dans ces deux cas, elle décroît rapidement avec l'énergie du faisceau dans le régime des hautes vitesses relatives de collision (de 3 à 4 ordres de grandeur entre 100 keV et 1 MeV).

L'évolution de la section efficace de double capture électronique du proton est représentée sur la Figure 3.5c. Le maximum observé est plus piqué autour d'une énergie de l'ordre de 40 keV correspondant également au régime intermédiaire. Notons que la valeur de la section efficace est alors de deux à trois ordres de grandeur plus faible que celle de la simple capture électronique.

Sur chacune de ces figures, sont représentées les valeurs mesurées auprès de l'accélérateur SAMES pour des faisceaux d'énergie de 50 et 60 keV. On peut remarquer que ces données sont en accord avec les valeurs disponibles dans la littérature.

### 3.2.2.b Perte électronique par un atome d'hydrogène

De même, on trouve de nombreux travaux en ce qui concerne l'ionisation de l'atome d'hydrogène induite par collision avec un atome d'hélium. Dans la même gamme d'énergie que précédemment on trouve des résultats parmi les travaux de L.H. Toburen et al. [59], J.F. Williams

[51] et aussi dans l'article de S.K. Allison [1].

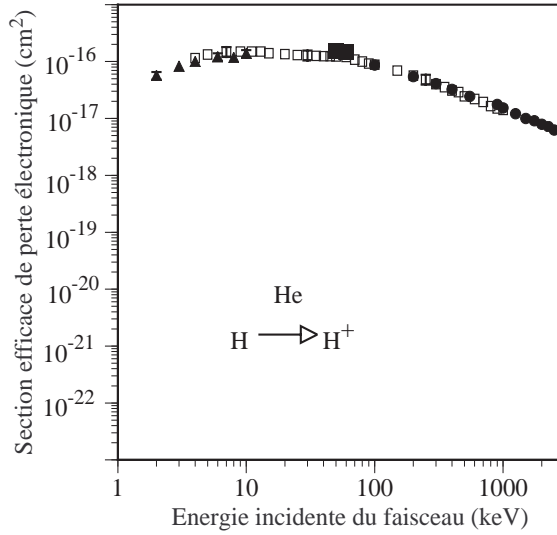


FIG. 3.6: Evolution de la section efficace de perte électronique par un atome d'hydrogène  $\sigma_{01}$  en fonction de l'énergie du faisceau.  $\blacktriangle$  J.F. Williams [51],  $\square$  S.K. Allison [1],  $\bullet$  L.H. Toburen et al. [59],  $\blacksquare$  ce travail.

Ces sections efficaces sont reportées sur la Figure 3.6 avec les mêmes échelles que celles de la Figure 3.5. Qualitativement la dépendance en énergie observée est différente de celles des sections efficaces de capture. La courbe présente tout de même un maximum, mais très peu marqué. La section efficace a une valeur maximale de l'ordre de  $10^{-16} \text{ cm}^2$ , comparable à celles des canaux de simple capture électronique. Mais elle décroît lentement avec l'énergie du faisceau lorsque cette dernière est supérieure à 100 keV (seulement un ordre de grandeur entre 100 keV et 1 MeV). Les données obtenues auprès de l'accélérateur SAMES ont été également reportées. On observe, ici encore, un bon accord de ces mesures absolues avec celles réalisées par les autres auteurs.

### 3.2.3 Conclusion

La collision, à haute vitesse relative entre un atome d'hélium (cible) et un proton ou un atome d'hydrogène (projectile) conduit à des processus de changement de charge du projectile : capture électronique ou ionisation. Pour ces différents processus, les sections efficaces présentent un maximum plus ou moins marqué autour d'une énergie incidente moyenne comprise entre 20 et 40 keV. Les mesures effectuées auprès de l'accélérateur SAMES ont été réalisées pour des faisceaux de 50 et 60 keV ; elles sont en bon accord avec les données obtenues par les autres auteurs. Cette gamme d'énergie correspond à des vitesses relatives du projectile par rapport à la cible de l'ordre de la vitesse de Bohr.

L'ensemble des résultats des travaux qui ont été cités montre, que pour cette gamme d'énergie incidente, les collisions peuvent induire des excitations électroniques pouvant aller jusqu'à l'ionisation. De plus, il apparaît que les canaux d'échanges de charge (capture électronique) sont importants dans cette gamme d'énergie. L'ensemble de ces résultats dans ce domaine d'énergie incidente avait ainsi motivé le développement de l'accélérateur d'agrégats de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon à 60 keV/u pour l'étude de la fragmentation des agrégats d'hydrogène  $H_n^+$ . Ces systèmes moléculaires étant constitués d'un ion moléculaire  $H_3^+$  et de molécules de dihydrogène, nous nous attacherons dans la prochaine partie à étudier les processus de capture et d'excitation électronique (pouvant aller jusqu'à l'ionisation) de ces entités.

### 3.3 Collision de l'ion moléculaire $H_3^+$ avec un atome d'hélium : capture et excitation électronique pouvant aller jusqu'à l'ionisation

Dans le cas de la collision entre l'ion moléculaire  $H_3^+$  et l'atome d'hélium, on observe comme pour l'atome d'hydrogène des processus de capture et d'excitation électronique allant jusqu'à l'ionisation. A la suite de ces processus, l'entité moléculaire relaxe et peut se dissocier. L'identification des fragments permet d'étudier certaines excitations électroniques n'ayant pas conduit à une ionisation.

Chacun des canaux est caractérisé par une section efficace. La somme de toutes ces sections efficaces, correspondant à la disparition de l'entité moléculaire initiale, est appelée section efficace de destruction. Nous allons déterminer d'abord cette section efficace, puis celles correspondant à chacun des canaux identifiables avec le dispositif expérimental. Ces mesures nous permettent d'une part, d'étudier la dépendance en vitesse des différents types de perturbation du nuage électronique (échange de charge, excitation donnant lieu ou non à l'ionisation), d'autre part, d'étudier quantitativement, pour un type de perturbation, les différents modes de relaxation des noyaux. Nous nous intéresserons, par exemple, à l'étude de la relaxation de l'entité moléculaire à la suite d'un échange de charge avec l'atome d'hélium.

#### 3.3.1 Section efficace totale de destruction

Un faisceau de  $H_3^+$ , traversant une cible d'épaisseur  $d\epsilon$ , voit son intensité  $N$  atténuée de la quantité  $dN$  :

$$dN = -\sigma_d N d\epsilon \quad (3.12)$$

où  $\sigma_d$ , le coefficient de proportionnalité de dimension homogène à celle d'une surface, représente la section efficace totale de destruction. Le nombre  $N$  de  $H_3^+$  transmis après avoir traversé une cible gazeuse d'épaisseur  $\epsilon$  s'écrit après intégration de (3.12) :

$$N = N_i e^{-\sigma_d \epsilon} \quad (3.13)$$

où  $N_i$  est le nombre d'ions moléculaires  $H_3^+$  incidents sur la cible.

Le dispositif expérimental nous permet de mesurer simultanément le nombre d'ions moléculaires transmis à travers la cible d'épaisseur  $\epsilon$  (détecteur "DET3") et le nombre d'ions moléculaires incidents (à partir du détecteur "ECHANTILLONNAGE"). Sur la Figure 3.7 est reportée, en échelle semi-logarithmique, la fraction du faisceau transmis  $N/N_i$  en fonction de l'épaisseur de cible  $\epsilon$ . La décroissance linéaire de ce graphe montre que la fraction transmise diminue exponentiellement avec l'épaisseur de cible. L'ajustement par une fonction exponentielle permet de déduire la valeur de la section efficace totale de destruction de  $H_3^+$ .

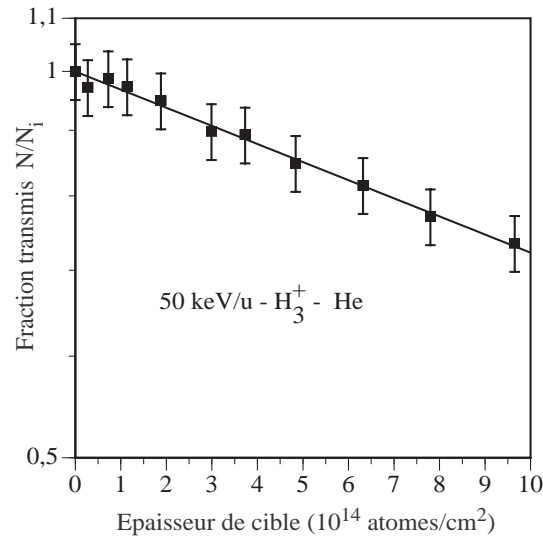


FIG. 3.7: Fraction transmise  $N/N_i$  en fonction de l'épaisseur de cible d'hélium  $\epsilon$ . Trait plein : ajustement par une fonction exponentielle

Les deux séries de mesures effectuées pour des faisceaux de  $H_3^+$  à 50 et 60 keV/u donnent les sections efficaces totales de destruction suivantes :

$$\begin{aligned} 50 \text{ keV/u} : \quad \sigma_d &= (3.35 \pm 0.50) 10^{-16} \text{ cm}^2 \\ 60 \text{ keV/u} : \quad \sigma_d &= (2.77 \pm 0.42) 10^{-16} \text{ cm}^2 \end{aligned}$$

De nombreux travaux concernant l'excitation des ions moléculaires  $H_3^+$  induite par collision avec un atome d'hélium ont été effectués [18–22]. Des études importantes ont été notamment réalisées par N. de Castro Faria et ses collaborateurs [23, 60–63], qui les premiers ont réalisés des mesures de la section efficace de destruction de l'ion moléculaire pour des collisions avec des atomes à des énergies comprises entre 200 et 1300 keV/u.

L'ensemble de ces mesures de la section efficace totale de destruction de  $H_3^+$  sont reportées sur la Figure 3.8 en prenant pour l'énergie du faisceau, l'énergie par unité de masse atomique. On observe une décroissance continue de la section efficace avec l'énergie du faisceau dans le domaine d'étude. Ce comportement est équivalent à ceux observés précédemment pour les changements de charge du proton ou de l'atome d'hydrogène. Notons que cette section efficace décroît d'un ordre de grandeur dans la gamme d'énergie comprise entre 50 keV/u et 1 MeV/u.

### 3.3.2 Les canaux de destruction de l'ion $H_3^+$ identifiables dans notre expérience

Différents processus induits par collision de  $H_3^+$  avec un atome peuvent conduire à la disparition de l'ion moléculaire. Les canaux observables avec notre dispositif expérimental

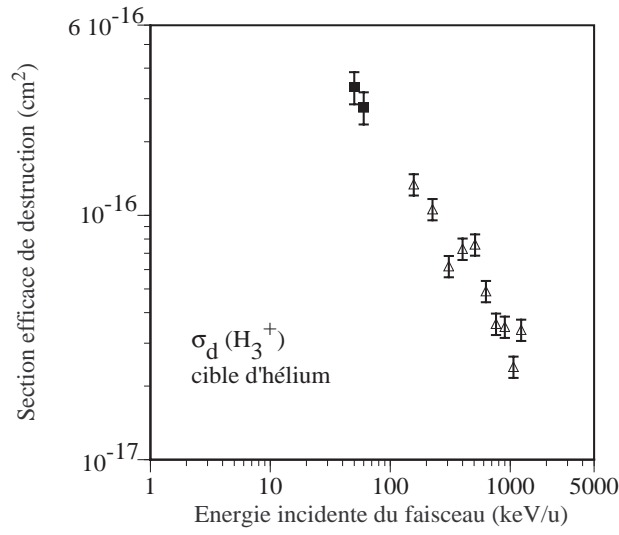
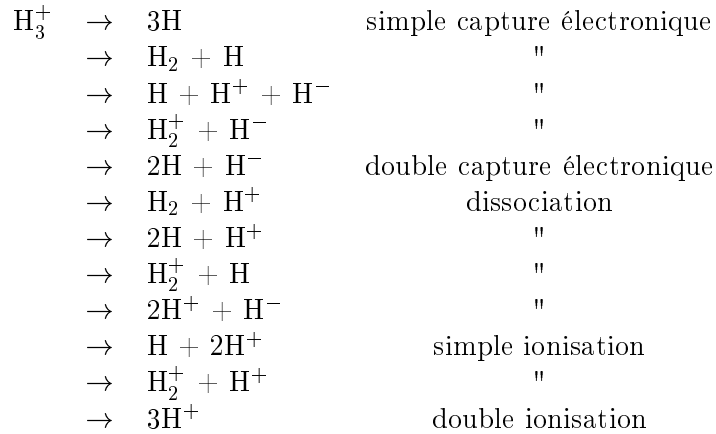


FIG. 3.8: Evolution de la section efficace totale de destruction de l'ion  $H_3^+$  avec l'énergie du faisceau.  $\Delta$  W. Wolff et al. [60],  $\blacksquare$  ce travail.

peuvent être classés en fonction de l'état de charge final. On obtient ainsi des informations quant à la nature de l'excitation dans la première étape de collision. Les canaux que l'on peut identifier sont les suivants :



Signalons que les atomes d'hydrogène, les ions  $H^-$  ou les molécules de dihydrogène résultant de la destruction de  $H_3^+$  peuvent se trouver dans des états excités. Rappelons que c'est la masse des entités neutres que l'on détecte par spectrométrie d'amplitude du signal délivré par le détecteur à barrière de surface détectant ces corps (§ 2.3.3.d). Avec cette technique de mesure il subsiste néanmoins une indétermination sur certains canaux. Par exemple, il n'est pas possible dans le cas de la simple capture de différencier le canal de dissociation en  $3H$  de celui en  $H_2 + H$ . Cette indétermination peut cependant être levée grâce à une méthode expérimentale dont le principe repose sur l'utilisation d'une grille de transmission, et qui sera décrite ultérieurement.

### 3.3.3 Méthode de mesure des sections efficaces

Pour les processus décrits dans cette partie, les sections efficaces des processus de destruction sont déterminées, via la connaissance de la section efficace totale de destruction  $\sigma_d$ , en mesurant le rapport de branchement entre le canal de destruction considéré et l'ensemble des canaux de destruction. En effet, le dispositif expérimental permet la mesure simultanée pour une épaisseur de cible donnée :

- du nombre total d'ions moléculaires incidents  $N_{inc}$
- du nombre d'événements  $N_p(\epsilon)$  correspondant à un processus p donné pour tous les processus de destruction précédemment définis.

Ces mesures ont été effectuées en l'absence de cible et pour une épaisseur de cible de l'ordre de  $5.10^{14}$  atomes/cm<sup>2</sup> (régime de collision unique). Les valeurs obtenues en l'absence de cible sont ensuite normalisées par rapport à un même nombre d'ions moléculaires incidents.

En régime de collision unique avec un atome de la cible d'épaisseur  $\epsilon$ , le nombre  $N_p(\epsilon)$  d'événements correspondant au processus p est donné par une relation équivalente aux relations (3.4) ou (3.5) :

$$N_p(\epsilon) - N_p(0) = N_{inc} \frac{\sigma_p}{\sigma_d} (1 - e^{-\sigma_d \epsilon}) \quad (3.14)$$

où  $\sigma_p$  est la section efficace du processus considéré.

En rappelant que la somme des sections efficaces des processus est égale à la section efficace totale de destruction  $\sigma_d$ , le rapport de branchement  $R_p$  entre le canal considéré et l'ensemble des canaux de destruction de l'entité moléculaire s'écrit :

$$R_p = \frac{N_p(\epsilon) - N_p(0)}{\sum_p (N_p(\epsilon) - N_p(0))} = \frac{\sigma_p}{\sigma_d} \quad (3.15)$$

Ce rapport de branchement peut être calculé pour l'ensemble des processus décrits précédemment. Il faut remarquer que, dans la détermination de ce rapport déduite de comptages simultanés des différents canaux, on s'affranchit de l'incertitude sur l'épaisseur de cible. Ainsi l'incertitude sur le rapport de branchement est estimée à 5%.

### 3.3.4 Caractérisation des entités neutres pour les canaux de capture

Comme nous l'avons précisé précédemment, l'utilisation d'une grille de transmission permet de déterminer la proportion d'événements de capture dans un état dissociatif  $H_2+H$  par rapport à ceux donnant lieu à une dissociation en  $3H$ . Cette méthode a déjà été utilisée par G. Jalbert et al. [23] pour étudier la production de fragments neutres issus de la dissociation d'ions  $H_3^+$  et par I. Ben-Itzhak et al. [64] pour l'étude de la fragmentation de l'ion moléculaire  $CH^{2+}$  induite par collision avec de l'argon. Par la suite nous appellerons processus de capture l'ensemble de ces deux canaux. La capture électronique donnant lieu à la formation d'une molécule de  $H_3$



dans des états métastables (de durée de vie supérieure à  $10^{-7}$ s) a été mise en évidence par M.J. Gaillard et al. [65]. Ce processus très minoritaire par rapport aux deux précédents [10, 65] ne sera pas pris en compte dans cette étude.

La grille montée sur un chariot mobile peut être placée ou non devant le détecteur "DET4" recueillant les entités neutres. La grille constituée de carrés de  $250 \mu\text{m}$  de côté dans une matrice de taille  $350 \times 350 \mu\text{m}^2$  a un facteur de transmission mesuré optiquement égal à  $T = 0.510 \pm 0.007$ . Cette valeur est confirmée par une étude préliminaire de la transmission d'un faisceau d'atomes d'hydrogène. On effectue alors des spectres d'acquisition avec et sans grille. Quand plusieurs entités neutres sont produites, elles arrivent simultanément dans la zone de détection. Du fait de l'énergie acquise par les fragments lors de la dissociation, leur distance peut atteindre quelques mm à l'approche de cette zone (éloignée d'environ 1,5 m de la zone d'interaction). Chaque entité neutre peut alors, indépendamment des autres, traverser la grille ou être arrêtée par elle. Cela se traduit par des modifications des spectres d'acquisition qui sont reliées aux proportions des différents canaux initialement non séparables.

On désigne par  $x$  la proportion des événements de capture dissociative selon le processus  $\text{H} + \text{H}_2$  par rapport à l'ensemble des événements de capture (signés par une somme des masses des entités neutres égale à 3 u.a.). La proportion des événements de capture donnant lieu à une dissociation selon  $3\text{H}$  est le complémentaire  $1-x$ . Dans une première étape, la grille n'est pas devant le détecteur "DET4". Soit  $S$  le rapport de branchement entre le canal de capture et le processus d'ionisation en  $\text{H}_2^+ + \text{H}^+$  :

$$S = \left( \frac{N_c(\epsilon) - N_c(0)}{N_{\text{H}_2^+ + \text{H}^+}(\epsilon) - N_{\text{H}_2^+ + \text{H}^+}(0)} \right)_{\text{sans grille}} = \frac{\sigma_c}{\sigma_{\text{H}_2^+ + \text{H}^+}} \quad (3.16)$$

où  $N_c(\epsilon)$  est le nombre d'événements de capture mesuré pour une cible d'épaisseur  $\epsilon$ ,  $\sigma_c$  la section efficace totale du processus de capture ( $\sigma_c = \sigma_{3\text{H}} + \sigma_{\text{H} + \text{H}_2}$ ), et  $\sigma_{\text{H}_2^+ + \text{H}^+}$  la section efficace du canal d'ionisation dans l'état dissociatif  $\text{H}^+ + \text{H}_2^+$ .

La grille est maintenant placée devant le détecteur "DET4". La probabilité pour que la molécule de dihydrogène et l'atome d'hydrogène du canal de capture dissociatif en  $\text{H}_2 + \text{H}$  passent tous les deux à travers la grille est égale à  $T^2$ . La probabilité, pour que les trois atomes d'hydrogène du second canal de capture passent à travers la grille est, elle, égale à  $T^3$ .

Remarquons que ces relations ne sont valables que si le faisceau constitué des entités neutres formées après l'interaction recouvre une surface suffisamment grande de la grille. Quand un ion moléculaire se dissocie, son énergie interne qui est alors de quelques eV, se répartit sur les différents fragments issus de la dissociation. Ceux-ci s'éloignent alors les uns des autres avec une vitesse par rapport au centre de masse qui est typiquement de l'ordre de  $10^{-2}v_o$  où  $v_o$  est la vitesse de Bohr ( $c/137$ ). Dans le cas le moins favorable (60 keV/u), où la vitesse est de  $1,55v_o$ , le faisceau présente alors un cône d'explosion ayant un angle d'ouverture d'environ 6 mrad. Les détecteurs étant situés à 1,5 m de la zone d'interaction, il en résulte un diamètre de grille

recouverte par le faisceau qui est estimée à 9 mm. Cette surface recouvre donc plus de 500 trous de la grille. Cette estimation justifie l'utilisation des lois probabilistes. Ces considérations sont de plus validées par des analyses complémentaires, par exemple, l'étude de la transmission dans le cadre du canal de dissociation en  $H+H_2^+$  qui donne une valeur expérimentale de la transmission égale à  $0.515 \pm 0.015$ .

Avec la grille placée devant le détecteur "DET4", le rapport de branchement entre le canal de capture (somme des masses des entités neutres détectées égale à 3) et le canal d'ionisation devient :

$$\begin{aligned} G &= \left( \frac{N_c(\epsilon) - N_c(0)}{N_{H_2^++H^+}(\epsilon) - N_{H_2^++H^+}(0)} \right)_{avec\ grille} = \frac{T^3 \sigma_{3H} + T^2 \sigma_{H_2+H}}{\sigma_{H_2^++H^+}} \\ &= ((1-x)T^3 + xT^2) \frac{\sigma_c}{\sigma_{H_2^++H^+}} \quad (3.17) \end{aligned}$$

Les rapports de branchement S et G sont mesurés expérimentalement en réalisant une série de mesures dans tous les cas de figure possibles (avec et sans jet gazeux, avec et sans grille devant le détecteur "DET4"). La proportion des événements de capture dissociative en  $H_2+H$  est alors donnée par la relation déduite de (3.16) et (3.17) :

$$x = \frac{(G/S) - T^3}{T^2(1-T)} \quad (3.18)$$

La proportion de capture dissociative en trois corps ( $H+H+H$ ) est ensuite obtenue par le complémentaire  $1-x$ .

### 3.3.5 Caractérisation des entités neutres pour les canaux de dissociation

Il est possible de déterminer les proportions d'événements en processus de dissociation en  $H^+ + H_2$  et  $H^+ + 2H$ . Désignons par  $x$  la proportion des événements de dissociation selon le processus  $H^+ + H_2$  par rapport à l'ensemble des événements de processus de dissociation du type  $H^+ + \text{Neutre}$  (2u.a.). Soit S le rapport de branchement entre ce canal de dissociation et le processus d'ionisation en  $H_2^+ + H^+$  en l'absence de grille devant le détecteur "DET4" :

$$S = \left( \frac{N_{H^++N}(\epsilon) - N_{H^++N}(0)}{N_{H_2^++H^+}(\epsilon) - N_{H_2^++H^+}(0)} \right)_{sans\ grille} = \frac{\sigma_{H^++N}}{\sigma_{H_2^++H^+}} \quad (3.19)$$

où  $N_{H^++N}(\epsilon)$  est le nombre d'événements de dissociation considérés mesuré pour une cible d'épaisseur  $\epsilon$  et  $\sigma_{H^++N}$  la section efficace totale du processus ( $\sigma_{H^++N} = \sigma_{H^++H_2} + \sigma_{H^++2H}$ ).

Considérons maintenant le cas où la grille est placée devant le détecteur "DET4". La probabilité pour que la molécule de dihydrogène issue du processus dissociatif en  $H^+ + H_2$  passe à travers la grille est égale à T. La probabilité pour que les deux atomes d'hydrogène issus du second processus de dissociation passent à travers la grille est, elle, égale à  $T^2$ . Avec la grille

placée devant le détecteur "DET4", le rapport de branchement entre le canal de dissociation en  $H^+ + \text{Neutre}(2u.a.)$  et le canal d'ionisation devient :

$$G = \left( \frac{N_{H^++N}(\epsilon) - N_{H^++N}(0)}{N_{H_2^++H^+}(\epsilon) - N_{H_2^++H^+}(0)} \right)_{avec\ grille} = \frac{T\sigma_{H^++H_2} + T^2\sigma_{H^++2H}}{\sigma_{H_2^++H^+}} = (xT + (1-x)T^2) \frac{\sigma_{H^++N}}{\sigma_{H_2^++H^+}} \quad (3.20)$$

En tenant compte de (3.19) et (3.20) on en déduit la proportion  $x$  :

$$x = \frac{(G/S) - T^2}{T(1 - T)} \quad (3.21)$$

La proportion de dissociation en  $H^+ + 2H$  est ensuite obtenue par le complémentaire  $1-x$ .

### 3.3.6 Evolution des sections efficaces avec la vitesse de l'ion $H_3^+$

Dans les tableaux 3.2 et 3.3 sont reportés les rapports de branchement et les sections efficaces des différents processus identifiabls avec notre dispositif expérimental. Les données pour un faisceau d'énergie de 50 keV/u ont été obtenues auprès de l'accélérateur SAMES, tandis que celles à 60 keV/u ont été réalisées auprès de l'ensemble accélérateur d'agrégats. Notons que dans ce dernier cas, l'absence du détecteur "DET5" des ions  $H^-$  et l'absence de la grille rendent le nombre de canaux identifiabls plus faible. Signalons également que dans le cas des données correspondant à un faisceau à 50 keV/u la dégénérescence du canal  $H^- + 2N$  (espèces neutres de masse 2u.a., c.-à-d.  $H_2$  ou  $H+H$ ) n'a pu être levée du fait du très faible nombre d'événements.

Canaux	Rapport de branchement	Section efficace (cm <sup>2</sup> )
3H	0.028±0.022	(0.92±0.89)10 <sup>-17</sup>
H <sub>2</sub> +H	0.240±0.022	(8.06±1.21)10 <sup>-17</sup>
H+H <sup>+</sup> +H <sup>-</sup>	0.00052±0.00003	(1.74±0.26)10 <sup>-19</sup>
H <sub>2</sub> <sup>+</sup> +H <sup>-</sup>	0.00027±0.00001	(0.90±0.14)10 <sup>-19</sup>
2N+H <sup>-</sup>	0.00041±0.00002	(1.37±0.21)10 <sup>-19</sup>
H <sub>2</sub> +H <sup>+</sup>	0.035±0.002	(1.17±0.18)10 <sup>-17</sup>
2H+H <sup>+</sup>	0.149±0.022	(4.99±0.75)10 <sup>-17</sup>
H <sub>2</sub> <sup>+</sup> +H	0.116±0.006	(3.88±0.58)10 <sup>-17</sup>
2H <sup>+</sup> +H <sup>-</sup>	0.00025±0.00001	(8.37±1.26)10 <sup>-20</sup>
H+2H <sup>+</sup>	0.230±0.011	(7.70±1.15)10 <sup>-17</sup>
H <sub>2</sub> <sup>+</sup> +H <sup>+</sup>	0.140±0.007	(4.68±0.70)10 <sup>-17</sup>
3H <sup>+</sup>	0.061±0.003	(2.05±0.31)10 <sup>-17</sup>

TAB. 3.2: Rapports de branchement et sections efficaces des différents processus (en cm<sup>2</sup>) pour un faisceau de  $H_3^+$  à 50 keV/u.

L'étude de la production d'ions  $H^-$  résultant de la destruction de l'ion moléculaire  $H_3^+$  a fait l'objet d'un certain nombre de travaux [61,62,66–70]. Ces ions peuvent être produits à la suite des processus suivants :

Canaux	Rapport de branchement	Section efficace (cm <sup>2</sup> )
capture (3N)	0.267±0.013	(7.4±1.1)10 <sup>-17</sup>
H <sup>+</sup> +(2N)	0.173±0.009	(4.8±0.7)10 <sup>-17</sup>
2H <sup>+</sup> +N	0.209±0.010	(5.8±0.9)10 <sup>-17</sup>
H <sub>2</sub> <sup>+</sup> +N	0.123±0.006	(3.4±0.5)10 <sup>-17</sup>
H <sub>2</sub> <sup>+</sup> +H <sup>+</sup>	0.155±0.008	(4.3±0.6)10 <sup>-17</sup>
3H <sup>+</sup>	0.072±0.004	(2.0±0.3)10 <sup>-17</sup>

TAB. 3.3: Rapports de branchement et sections efficaces des différents processus (en cm<sup>2</sup>) pour un faisceau de H<sub>3</sub><sup>+</sup> à 60 keV/u.

- la capture électronique de l'ion moléculaire H<sub>3</sub><sup>+</sup>, suivie d'une dissociation du système donnant lieu à la formation de l'ion négatif (par exemple le canal H+H<sup>+</sup>+H<sup>-</sup>).

- l'excitation collisionnelle de l'ion moléculaire suivie de la dissociation du système (canal 2H<sup>+</sup>+H<sup>-</sup> par exemple).

Le taux de production de ces ions négatifs est plus important que dans le cas où les projectiles sont des protons ou des ions moléculaires H<sub>2</sub><sup>+</sup> [61]. De plus, d'un point de vue théorique, le canal de dissociation en H<sup>+</sup>+H<sup>+</sup>+H<sup>-</sup> est du plus grand intérêt vis-à-vis de l'étude des corrélations d'un système à trois corps soumis à des interactions coulombiennes [66].

I. Alvarez et al. [67] ainsi que G. Jalbert et al. [62] ont mesuré les sections efficaces de production de cet ion induite par collision entre l'ion moléculaire H<sub>3</sub><sup>+</sup> et un atome d'hélium. Dans le premier cas, il s'agit de mesures à basse vitesse (énergie incidente comprise entre 0.5 et 1.5 keV/u) [67], tandis que dans le deuxième, ce sont des mesures à haute vitesse (400 à 1300 keV/u) [62]. Sur la Figure 3.9 a), nous avons reporté les sections efficaces totales de production de l'ion H<sup>-</sup> trouvées dans la littérature. On observe un accroissement de la section efficace avec l'énergie pour les basses énergies, tandis qu'au delà de 400 keV/u, elle décroît avec l'énergie. Notre mesure effectuée à 50 keV/u, ce qui correspond à une collision à une vitesse intermédiaire, laisse présager un maximum de la section efficace de production de H<sup>-</sup> aux alentours de 10 keV/u.

Comme cela a été décrit précédemment, la production d'ions H<sup>-</sup> peut avoir deux origines : soit la capture électronique, soit l'excitation électronique. O. Yenen et al. [68] ont mesuré la distribution en énergie des ions H<sup>-</sup> produits dans des collisions entre l'ion moléculaire H<sub>3</sub><sup>+</sup> et un atome d'hélium pour une énergie de faisceau incident comprise entre 0.8 et 2.3 keV/u. Leurs résultats mettent en évidence le fait que les ions H<sup>-</sup> produits résultent d'une excitation électronique de l'ion moléculaire H<sub>3</sub><sup>+</sup> suivie de la dissociation de celui-ci (canal H<sup>+</sup>+H<sup>+</sup>+H<sup>-</sup>). Cependant nos résultats présentés dans le Tableau 3.2 montrent que, pour des collisions à 50 keV/u, 80% des ions H<sup>-</sup> résultent de la capture de un ou de deux électrons. Rappelons que dans nos mesures c'est l'ensemble des fragments produits lors d'une interaction qui est détecté. Il est clair qu'il existe une forte évolution de la proportion des canaux de production de l'ion H<sup>-</sup> entre les basses vitesses ( $\sim 0.3v_o$ ) et les vitesses intermédiaires ( $\sim 1.4v_o$ ). Ceci nous amène à penser

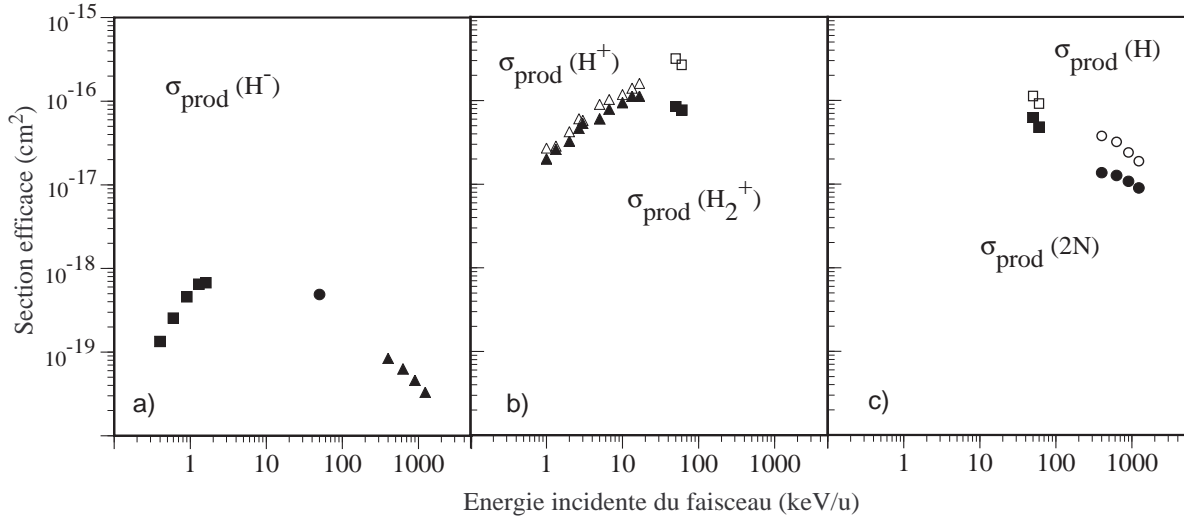


FIG. 3.9: Evolution de la section efficace totale avec l'énergie du faisceau. a) production de  $H^-$  : ■ I. Alvarez et al. [67], ▲ G. Jalbert et al. [62], ● ce travail. b) production de  $H^+$  : △ J.F. Williams et D.N.F. Dunbar [18], □ ce travail; production de  $H_2^+$  : ▲ J.F. Williams et D.N.F. Dunbar [18], ■ ce travail. c) production d'un seul atome d'hydrogène : ○ G. Jalbert et al. [62], □ ce travail. production de 2N : ● G. Jalbert et al. [62], ■ ce travail.

que la production des ions  $H^-$  est induite préférentiellement par une excitation électronique à basse vitesse, tandis qu'à vitesse intermédiaire elle l'est par capture électronique.

L'évolution des sections efficaces de production d'autres espèces ( $H^+$ ,  $H_2^+$ , H, Neutre de masse 2 u.a.) en fonction de l'énergie du faisceau incident est représentée dans les Figures 3.9 b, c). Les canaux correspondant à la production de protons, de l'ion moléculaire  $H_2^+$ , d'un seul atome d'hydrogène, d'entités neutres de masse égale à deux unités atomiques résultent surtout de processus d'excitation électronique. Ils conduisent alors à la dissociation, après ionisation ou non, de l'ion moléculaire  $H_3^+$ .

Dans le domaine des basses vitesses, (correspondant à des énergies comprises entre 500 eV/u et 20 keV/u), on observe une croissance des sections efficaces de production de protons et d'ions moléculaires  $H_2^+$  (Figure 3.9 b). Nos mesures pour des faisceaux à 50 et 60 keV/u (vitesses intermédiaires) laissent supposer un maximum de ces sections efficaces pour une énergie comprise entre 20 à 30 keV/u. Notons que les valeurs de ces sections efficaces sont alors de deux ordres de grandeurs au-dessus de celles de production de l'ion  $H^-$ .

Dans le domaine des hautes vitesses (Figure 3.9 c), correspondant à des énergies comprises entre 100 keV/u et 1 MeV/u, on observe une décroissance des sections efficaces de production d'un seul atome d'hydrogène et d'entités neutres de 2 unités de masse atomique ( $H_2$  ou  $2H$ ), notées 2N. Les données pour des vitesses intermédiaires (50 et 60 keV/u) présentent le même

comportement. La décroissance des sections efficaces à haute vitesse est d'un ordre de grandeur entre 100 keV/u et 1 MeV/u. Ce comportement est similaire à celui observé pour le processus d'ionisation de l'atome d'hydrogène.

Ces deux comportements qualitativement différents à basse et haute vitesse, nous conduisent à penser que les excitations électroniques de l'ion moléculaire  $\text{H}_3^+$  induites par collision avec un atome d'hélium sont prédominantes pour une énergie comprise entre une dizaine et une centaine de keV/u (gamme des vitesses intermédiaires). La différence des proportions des canaux de productions de  $\text{H}^-$  semble en outre indiquer l'importance des processus de capture électronique au voisinage de 60 keV/u.

### 3.3.7 La simple capture électronique à une vitesse intermédiaire ( $\sim 1.4 v_o$ ) ne donnant que des fragments neutres

La capture électronique présente deux canaux de relaxation majoritaires du système moléculaire : l'un est à deux corps ( $\text{H}+\text{H}_2$ ), l'autre à trois corps ( $\text{H}+\text{H}+\text{H}$ ). Quelques mesures de sections efficaces de capture électronique par  $\text{H}_3^+$  sur un atome d'hélium ont déjà été réalisées dans le passé [9]. Cependant, à notre connaissance, c'est la première fois qu'est réalisée une mesure des rapports de branchement de ces deux canaux de relaxation résultant d'une capture électronique sur un atome. Nos résultats montrent que la proportion du processus de capture dissociative en deux corps ( $\text{H}_2+\text{H}$ ) est nettement majoritaire par rapport au processus de dissociation en trois corps (respectivement 90% et 10% du processus de capture électronique) lors d'une interaction avec un atome d'hélium à 50 keV/u.

Il est intéressant de comparer ces rapports de branchement avec ceux obtenus dans la capture dissociative induite par collision entre l'ion moléculaire  $\text{H}_3^+$  et un électron libre. Ceci devrait permettre de dégager des caractères spécifiques ou communs de la capture pour ces deux types de collisions (atomique et électronique).

S. Datz et al. [10] se sont intéressés aux processus de recombinaison dissociative de l'ion moléculaire  $\text{H}_3^+$  avec un électron libre. Le dispositif expérimental utilisant un anneau de stockage permet de faire varier la vitesse relative entre les ions moléculaires et les électrons. Les mesures des rapports de branchement des deux processus par rapport au processus de capture ont été effectuées pour des énergies relatives entre l'ion moléculaire, dans son état fondamental, et l'électron libre comprises entre 0.001 et 30 eV. Les résultats de ces mesures sont reportés sur la Figure 3.10.

Dans la gamme d'énergie relative comprise entre 0.001 et 0.1 eV, la fraction du processus de capture dissociative en  $\text{H}_2+\text{H}$  est remarquablement constante ( $\sim 0.25$ ). A partir d'une énergie relative de l'ordre de 0.4 eV, on observe une augmentation du rapport de branchement du canal de dissociation en 2 corps. Ce rapport atteint la valeur maximale de 0.65 pour une énergie relative proche de 4 eV. Pour les énergies plus grandes, ce rapport de branchement diminue au profil du

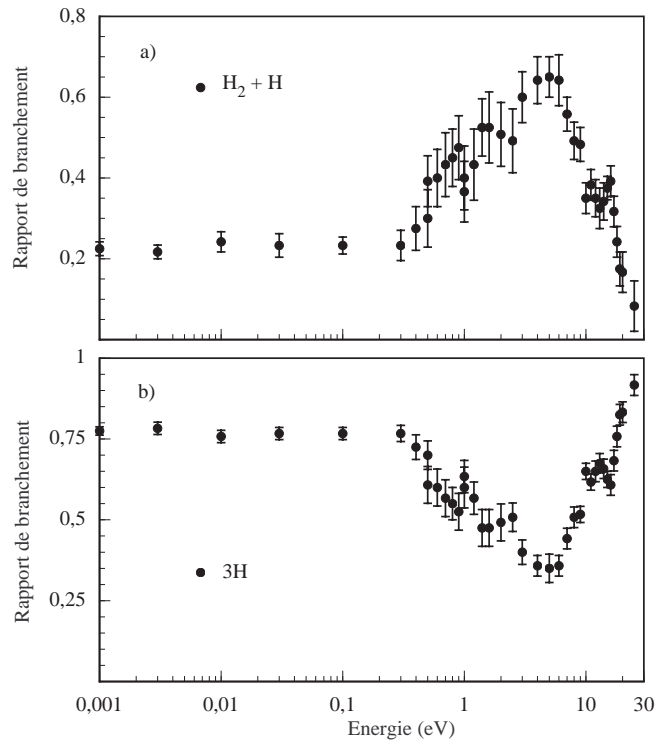


FIG. 3.10: Rapport de branchement pour  $\text{H}_3^+ + e^-$ , (a) canal  $\text{H}_2 + \text{H}$ , (b) canal  $\text{H}+\text{H}+\text{H}$  [10].

canal de dissociation en 3 corps.

Ces résultats ont été discutés en prenant en compte des études portant sur la désexcitation de la molécule  $\text{H}_3$  placée dans un état de Rydberg [71–73]. S. Datz et al. interprètent les modifications du rapport de branchement pour des énergies supérieures à 0.3 eV par des interactions inélastiques entre l’ion moléculaire  $\text{H}_3^+$  et l’électron. L’ion moléculaire pourrait être dans un état excité pendant le processus de capture. Signalons que cette interprétation est actuellement beaucoup discutée par la communauté scientifique.

Les données obtenues auprès de l’accélérateur SAMES indiquent que le rapport de branchement du canal de dissociation en  $\text{H}_2 + \text{H}$  induit par capture est beaucoup plus grand (0.9) que ceux mesurés dans le cas des collisions entre l’ion moléculaire  $\text{H}_3^+$  et un électron libre. Aussi, la différence entre collisions avec un atome ou un électron est manifeste dans le cadre de la capture électronique dissociative. Peut-être faut-il en chercher la cause au niveau de la formation des ions  $\text{H}_3^+$ . En effet, dans le cas de collision avec un atome d’hélium, ces ions sont formés dans une source radiofréquence et il a été montré que pour ce type de source, l’énergie interne acquise par les ions moléculaires  $\text{H}_3^+$  peut atteindre 1 eV, énergie suffisante pour exciter plusieurs niveaux vibrationnels de l’état fondamental [60].

La différence entre ces deux systèmes de collision pourrait provenir de la présence d’un

troisième corps dans le cadre de la collision avec un atome : l'atome cible. Le noyau cible associé à son cortège électronique n'est pas "spectateur" de la capture électronique et joue un rôle important quant à la nature du canal de dissociation.

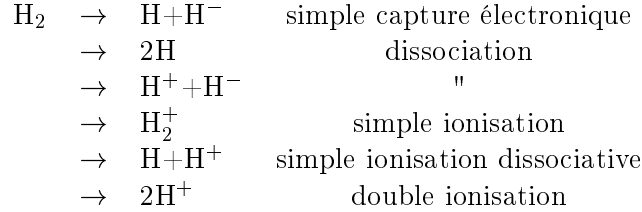
Il semble indispensable d'approfondir cette étude, notamment en travaillant avec des faisceaux  $\text{H}_3^+$  plus froids, ce qui permettrait de préciser si l'excitation vibrationnelle a une influence ou pas sur les rapports de branchement. Ceci pourrait être fait en utilisant une source à bombardement électronique qui est bien connue pour produire des ions moléculaires peu excités vibrationnellement [74]. Ce serait d'autre part intéressant de pouvoir comparer nos résultats à ceux que l'on obtiendrait à très haute vitesse où les processus de capture sont généralement interprétés en terme de processus élastiques.



### 3.4 Collision de la molécule de dihydrogène H<sub>2</sub> avec un atome d'hélium : capture et excitation électronique pouvant aller jusqu'à l'ionisation

#### 3.4.1 Les différents canaux de destruction de la molécule

De nombreux processus induits par collision de H<sub>2</sub> sur un atome d'hélium conduisent à la destruction de la molécule de dihydrogène. Les canaux identifiables avec notre dispositif expérimental peuvent être classés également en fonction de l'état de charge final du système :



De nombreux travaux concernant l'excitation de la molécule H<sub>2</sub> par impact atomique ont été réalisés [17,75]. Par contre, les mesures de sections efficaces de destruction de la molécule de dihydrogène sont plus rares [63], ceci en raison de la difficulté à identifier les événements de dissociation en 2H. L'utilisation de la grille devant le détecteur recueillant les entités neutres permet de réaliser cette identification.

#### 3.4.2 Caractérisation du canal de dissociation H<sub>2</sub> → 2H

Par la même méthode que celle que nous avons décrite précédemment, il est possible de déterminer quantitativement, l'importance des processus de dissociation en 2H par rapport à l'ensemble des événements. Désignons par  $x$  la proportion des événements de dissociation par rapport à l'ensemble des événements correspondant à la détection d'entités neutres de masse égale à 2 unités atomiques.  $1-x$  représente alors la fraction de H<sub>2</sub> présente dans ce canal. Soit  $S$  le rapport entre le nombre de coups dans ce canal ( $N_{2Neutres}(\epsilon)$ ) et le nombre d'événements correspondant au processus d'ionisation en H<sub>2</sub><sup>+</sup> ( $N_{H_2^+}(\epsilon)$ ) en l'absence de grille devant le détecteur "DET4".

La grille est maintenant placée devant le détecteur "DET4". La probabilité pour que la molécule de dihydrogène passe à travers la grille est égale à  $T$ . La probabilité, pour que les deux atomes d'hydrogène issus du processus de dissociation passent à travers le grille, est, elle, égale à  $T^2$ . On désigne par  $G$  le rapport précédemment défini. Le rapport entre  $G$  et  $S$  est alors donné par :

$$\frac{G}{S} = xT + (1-x)T^2 \quad (3.22)$$

En effectuant une série de mesures avec et sans grille, on en déduit la proportion  $x$  des événements de dissociation pour une épaisseur de cible d'hélium  $\epsilon$  donnée :

$$x = \frac{(G/S) - T^2}{T(1 - T)} \quad (3.23)$$

Par cette méthode, en l'absence de jet gazeux, on trouve une proportion de dihydrogène de l'ordre de 99% pour des faisceaux à 50 et 60 keV/u. Notons que, dans le faisceau incident total, subsistent entre 5 à 7% d'atomes d'hydrogène.

### 3.4.3 Sections efficaces

Après l'analyse des jeux de données avec et sans grille pour une épaisseur de cible donnée, on détermine le nombre d'événements ayant donné lieu à une destruction de la molécule de  $H_2$ , ainsi que le nombre de molécules transmises. La somme de ces deux nombres est le nombre de molécules  $H_2$  incidentes. En réalisant ce travail pour différentes épaisseurs de cible, on peut alors mesurer la section efficace de destruction par la méthode décrite pour l'ion moléculaire  $H_3^+$  :

$$\begin{aligned} 50 \text{ keV/u} : \quad \sigma_d &= (3.13 \pm 0.47) 10^{-16} \text{ cm}^2 \\ 60 \text{ keV/u} : \quad \sigma_d &= (3.15 \pm 0.47) 10^{-16} \text{ cm}^2 \end{aligned}$$

Dans le tableau 3.4 sont reportées les rapports de branchement et les sections efficaces des différents processus identifiables avec notre dispositif expérimental.

Processus p	Rapport de branchement $R_p$		Section efficace $\sigma_p$ (cm <sup>2</sup> )	
	50 keV/u	60 keV/u	50 keV/u	60 keV/u
$H^- + H$	$(1.02 \pm 0.05) 10^{-3}$	$(0.99 \pm 0.05) 10^{-3}$	$(0.32 \pm 0.05) 10^{-18}$	$(0.31 \pm 0.05) 10^{-18}$
2H	$0.141 \pm 0.007$	$0.158 \pm 0.008$	$(0.44 \pm 0.12) 10^{-16}$	$(0.50 \pm 0.13) 10^{-16}$
$H^+ + H^-$	$(1.63 \pm 0.08) 10^{-3}$	$(1.52 \pm 0.08) 10^{-3}$	$(0.51 \pm 0.08) 10^{-18}$	$(0.48 \pm 0.07) 10^{-18}$
$H + H^+$	$0.294 \pm 0.015$	$0.305 \pm 0.015$	$(0.92 \pm 0.14) 10^{-16}$	$(0.96 \pm 0.14) 10^{-16}$
$H_2^+$	$0.498 \pm 0.025$	$0.476 \pm 0.024$	$(1.56 \pm 0.23) 10^{-16}$	$(1.49 \pm 0.22) 10^{-16}$
$2H^+$	$0.067 \pm 0.003$	$0.063 \pm 0.003$	$(0.21 \pm 0.03) 10^{-16}$	$(0.20 \pm 0.03) 10^{-16}$

TAB. 3.4: Rapports de branchement et sections efficaces des différents processus (en cm<sup>2</sup>) pour des faisceaux de  $H_2$  à 50 et 60 keV/u.

Notons que les valeurs de sections efficaces d'ionisation en  $H_2^+$  sont comparables à celles mesurées par A. Bouliou et al. ( $1.5 \cdot 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>) pour des collisions  $H_2 + He$  à 60 keV/u [75].

### 3.4.4 Collision entre une molécule de $H_2$ et un atome d'hélium : états d'excitation accessibles

Pour notre gamme de vitesse de collision, les canaux de destruction observés résultent de processus que l'on peut décrire en deux étapes : d'abord, déformation du nuage électronique

puis, dans un deuxième temps, la relaxation des noyaux de l'entité moléculaire excitée. A partir des états moléculaires de la molécule de dihydrogène et des canaux observés, il est possible d'avoir des informations sur les états d'excitation électronique atteints lors de la collision. Ces excitations peuvent être alors caractérisées en terme d'énergie déposée dans le système moléculaire au cours de la collision. Ces considérations sont d'une grande importance vis-à-vis de l'étude des interactions particule-matière généralement décrites en terme de perte d'énergie des particules incidentes.

Les caractéristiques de la collision (grande vitesse relative de collision) permettent de décrire une transition d'un état à un autre en terme de transition de Franck-Condon. Qualitativement ce principe peut être appliqué lorsque pendant la transition électronique, la distance internucléaire reste constante. Cette analyse conduit à la détermination des transitions électroniques susceptibles d'être observées. Pour cela, on utilise les courbes d'énergie potentielle (pour un système diatomique) qui décrivent l'entité moléculaire. En effet, du fait du grand rapport des masses du nucléon et de l'électron et du très court temps d'interaction, l'état final sur la courbe d'énergie potentielle décrivant l'état d'excitation est à la verticale de l'état initial.

Les courbes de potentiels correspondant aux états électroniques de la molécule de dihydrogène et de l'ion moléculaire  $H_2^+$ , calculées dans l'approximation de Born-Oppenheimer sont représentées sur la Figure 3.11 (tirée de la référence [76]). Selon le principe de Franck-Condon, les transitions verticales possibles sont celles comprises entre les deux distances internucléaires limites  $R_1$  et  $R_2$  de l'état fondamental de la molécule (limites matérialisées sur la figure par deux droites en pointillés). L'observation des canaux montre que plusieurs états électroniques sont accessibles :

- l'état  $b^3\Sigma_u^+$  dissociatif, qui conduit à la dissociation de la molécule en deux atomes d'hydrogène dans l'état fondamental.
- les états stables de la molécule de  $H_2$ , par exemple  $B^1\Sigma_u^+$  ou  $C^1\Pi_u$ , qui peuvent, si l'excitation est trop importante, donner lieu à la dissociation de la molécule en deux atomes d'hydrogène dont au moins un n'est pas dans l'état fondamental.
- l'état fondamental  $^2\Sigma_g^+$  de l'ion moléculaire  $H_2^+$ . Les différents niveaux vibrationnels de l'ion moléculaire sont accessibles et peuvent conduire, dans le cas d'un niveau de vibration élevé, à la dissociation en un proton et un atome dans l'état fondamental.
- les états de l'ion moléculaire  $H_2^+$  ( $^2\Sigma_u^+$ ,  $3d\sigma_g$ ,  $2p\pi_u$ ) donnant lieu à la dissociation de l'ion moléculaire en un proton et un atome d'hydrogène.
- un état final correspondant à la double ionisation de la molécule et à la formation de deux protons.

Si on se reporte au Tableau 3.4, on peut noter que toutes les voies de sortie données dans la Figure 3.11 et qui correspondent à la destruction de  $H_2$  y sont représentées. Il y a toutefois une incertitude sur les voies de dissociation donnant un atome d'hydrogène excité. Il faut d'autre

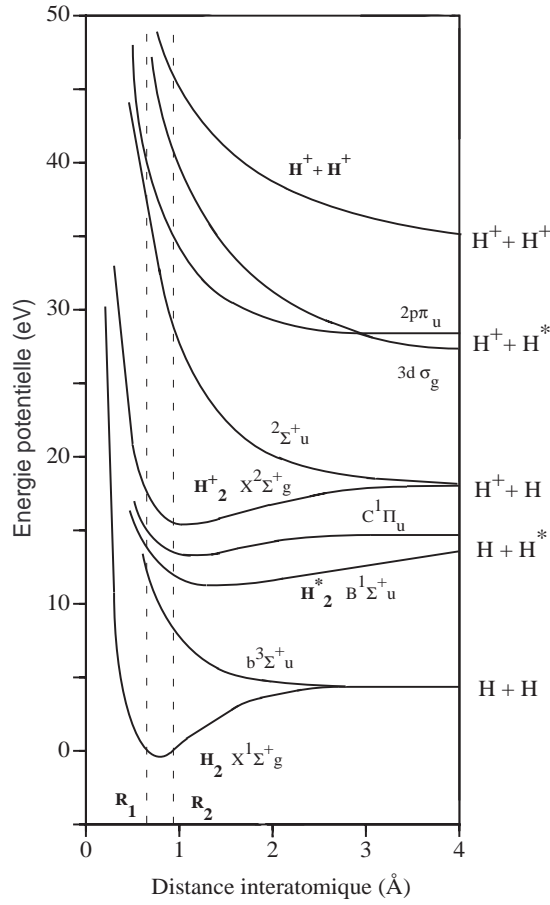


FIG. 3.11: Courbe de potentiel des états électroniques de la molécule de  $H_2$  dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Les deux droites en pointillées délimitent la région de transition.

part souligner que nous ne pouvons pas prendre en compte les molécules  $H_2$  qui sont excitées dans les états  $B^1\Sigma_u^+$  et  $C^1\Pi_u$ .

On peut finalement constater, à partir des résultats que nous avons obtenus et de considérations sur les différents états accessibles, que la gamme d'énergie déposée au cours de la collision est importante puisqu'elle s'étend de quelques eV (excitation dissociative sans ionisation de  $H_2$ ) jusqu'à une cinquantaine d'eV (double ionisation). Si on raisonne uniquement en terme de dépôt d'énergie, ces résultats sont tout à fait cohérents avec les récents travaux théoriques de R. Cabrera-Trujillo et al. [77] qui ont calculé, à partir d'un modèle dynamique, la perte d'énergie d'un proton au cours de la collision avec différents atomes en fonction de l'énergie du faisceau incident (de 10 eV à 100 keV) et du paramètre d'impact. Ils trouvent en effet que pour une énergie incidente de 50 keV et un faible paramètre d'impact l'énergie cinétique perdue par le proton, et convertie en énergie interne sous forme d'excitation électronique de l'atome cible, est de quelques

dizaines d'eV.

### 3.5 Conclusion

Les collisions d'un proton ou d'un atome d'hydrogène avec un atome d'hélium induisent des processus de capture et d'ionisation qui prédominent dans le cas des vitesses intermédiaires (énergie incidente comprise entre 10 à 100 keV/u). Les mesures des sections efficaces de ces processus obtenues auprès de l'accélérateur SAMES pour des énergies incidentes de 50 et 60 keV/u sont en très bon accord avec les nombreux résultats qui ont déjà été publiés.

Des processus de même nature (capture électronique et ionisation) sont également observés pour des collisions entre entités moléculaires ( $\text{H}_3^+$  et  $\text{H}_2$ ) et un atome d'hélium dans la même gamme de vitesse. Ces processus sont généralement suivis d'une dissociation de l'entité moléculaire. Toutefois, la dissociation peut intervenir à la suite d'une excitation électronique sans ionisation de l'entité moléculaire.

Dans cette gamme de vitesse, le temps d'interaction entre la molécule et l'atome cible est très court ( $10^{-16}\text{s}$ ) devant les temps caractéristiques du mouvement des noyaux de la molécule. Aussi les différents processus de dissociation avec ou sans ionisation peuvent être décrits en deux étapes : une première étape, très courte, correspondant à l'excitation du nuage électronique pendant la collision et une deuxième étape de relaxation de la molécule pouvant amener à la dissociation de celle-ci.

Ce qu'il y a de nouveau dans nos travaux par rapport à ce qui a été fait jusqu'à présent, c'est l'identification des fragments neutres résultant de la dissociation des entités moléculaires n'ayant pas subi d'ionisation. Il apparaît que dans le domaine de vitesse intermédiaire, où nous avons effectué nos mesures, de tels processus sont importants.

On constate expérimentalement que la capture électronique de l'ion moléculaire  $\text{H}_3^+$  sur un atome d'hélium à 50 keV/u est dissociative. Les mesures font apparaître que le canal de dissociation en 2 corps  $\text{H}_2 + \text{H}$  est prépondérant par rapport à celui de la dissociation en 3 corps  $\text{H} + \text{H} + \text{H}$ . Ces résultats qui sont sensiblement différents de ceux obtenus dans des collisions avec des électrons libres nous conduisent à penser que l'atome cible joue un rôle important lors du processus de capture électronique.

Enfin, nous montrons dans l'étude de la collision  $\text{H}_2$  sur He que malgré le faible temps d'interaction ( $\sim 10^{-16}\text{s}$ ) l'énergie déposée dans la molécule couvre un large domaine d'énergie. Nous trouvons en effet que l'énergie déposée peut aller de quelques eV (dissociation en deux atomes d'hydrogène) à plusieurs dizaines d'eV (double ionisation).

Les sections efficaces mesurées et présentées dans les Tableaux 3.2, 3.3 et 3.4 sont importantes pour les études qui seront développées dans les deux prochains chapitres et qui porteront sur la fragmentation des agrégats d'hydrogène. Par exemple, ces données sont utilisées dans un modèle permettant d'étudier l'étape de collision de l'atome d'hélium dans l'agrégat

(§4.2). Ces données sont de plus indispensables pour estimer le nombre d'atomes d'hydrogène et de molécules de dihydrogène parmi les fragments neutres (§4.3.3), ainsi que pour estimer l'énergie déposée pour un canal de fragmentation donné (§5.3.1).

# Bibliographie

- [1] S.K. Allison , Rev. Mod. Phys., 30 (1958) 1137
- [2] H. Suzuki, Prog. Theor. Phys., 62 (1979) 573
- [3] R.K. Janev, At. Mol. Phys., 26 (1991) 83 et références incluses
- [4] W. Wien, Ann. Physik, 39 (1912) 528
- [5] G.H. Henderson, Proc. Roy. Soc. (London), A102 (1922) 496
- [6] E. Rutherford, Phil. Mag., 47 (1924) 277
- [7] H. Bartels, Ann. Physik, 6 (1930) 957
- [8] C.J. Reid et F.M. Harris, Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys., 84 (1988) 33
- [9] R.H. Hughes, D.B. Kay, C.A. Stigers, E.D. Stokes, J. Chem. Phys., 49 (1968) 2459
- [10] S. Datz, G. Sundström, C. Biedermann, L. Broström, H. Danared, S. Mannervik, J.R. Mowat et M. Larsson, Phys. Rev. Lett., 74 (1995) 896
- [11] D. Strasser, L. Lammich, S. Krohn, M. Lange, H. Kreckel, J. Levin, D. Schwalm, Z. Vager, R. Wester, A. Wolf, D. Zajfman, Phys. Rev. Lett., 86 (2001) 779
- [12] C. Bréchnignac, P. Cahuzac, J. Leygnier, R. Pflaum, J. Weiner, Phys. Rev. Lett., 61 (1988) 314
- [13] S. Louc, B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, N. Gonçalves, H. Luna, G. Jalbert, N.V. de Castro Faria, M.C. Bacchus-Montabonel, J.P. Buchet, M. Carré, Phys. Rev. A, 58 (1998) 3802
- [14] S. Louc, Thèse de doctorat, Lyon 1 (1997)
- [15] S. Wexler et D.C. Hess, J. Chem. Phys., 38 (1963) 2308
- [16] S. Wexler, J. Chem. Phys., 41 (1964) 2781
- [17] T. Tabata et T. Shirai, At. Data and Nucl. Data Tables, 76 (2000) 1
- [18] J.F. Williams et D.N.F. Dunbar, Phys. Rev., 149 (1966) 62
- [19] G.W. McGlure, Phys. Rev., 130 (1963) 1852
- [20] Y. Suzuki, T. Kaneko, M. Tomita et M. Sakisaka, J. Phys. Soc. Jap., 55 (1986) 3037



- [21] K.H. Berkner, T.J. Morgan, R.V. Pyle et J.W. Stearns, Phys. Rev. A, 8 (1973) 2870
- [22] D. Nir, B. Rosner, A. Mann et D. Maor, Phys. Rev. A, 16 (1977) 1483
- [23] G. Jalbert, L.F.S. Coelho et N.V. de Castro Faria, Phys. Rev. A, 47 (1993) 4768
- [24] H. Haberland, Clusters of atoms and molecules I and II, Springer, Berlin, 1994
- [25] B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, E. Gerlic, S. Louc, N.V. de Castro Faria et G. Jalbert, Chem. Phys. Lett., 252 (1996) 147
- [26] Y. Picard, Thèse de Doctorat, Paris XI (1999)
- [27] T. Lebrun, H.G. Berry, S. Cheng, R.W. Dunford, H. Eshenser, D.S. Gemmel, E.P. Kanter et W. Bauer, Phys. Rev. Lett., 72 (1944) 3965
- [28] K. Wohrer, M. Chabot, R. Fossé, D. Gardès, P.A. Hervieux, F. Calvayrac, P.G. Reinhard et E. Suraud, Nucl. Instr. and Meth. B, 146 (1998) 29
- [29] Mott et Massey, The theory of atomic collisions, 3<sup>rd</sup> edition, Oxford at the clarendon press, 1965.
- [30] R.J. Furlan et A. Russek, Phys. Rev. A, 42 (1990) 6436
- [31] D. Doweck, D. Dhuicq, V. Sidis et M. Barat, Phys. Rev. A, 26 (1982) 746
- [32] D.H. Jaecks, O. Yenen, M. Natarajan et D. Mueller, Phys. rev. Lett., 50 (1983) 825
- [33] N. Bohr, Mat. Fys. Medd., 18 n°8 (1948)
- [34] R. Shakeshaft et L. Spruch, Phys. Rev. A, 8 (1973) 206
- [35] Drisko, Thesis, Carnegie Institute of Technology (1955)
- [36] L.H. Thomas, Proc. Roy. Soc. (London), 114 (1927) 561
- [37] L. Spruch, Phys. Rev. A, 18 (1978) 2016
- [38] D. Belkic, Phys. Rev. A, 37 (1988) 55
- [39] W. Fritch et C.D. Lin, Phys. Rev. A, 26 (1982) 762
- [40] R.N. Zare, J. Chem. Phys. 47 (1967) 204
- [41] L.F. Errea, J.D. Gorfinkiel, A. Macias, L. Mendez, A. Riera, J. Phys. B, 30 (1997) 3855
- [42] M.C. Bacchus-Montabonel, Phys. Rev. A, 59 (1999) 3569
- [43] A. Clouvas, Thèse de doctorat, Lyon 1, 1985
- [44] S. Ouaskit, B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, A. Chevallier, N. Chevallier, E. Gerlic, M. Stern, Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes, 139 (1994) 141
- [45] B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, E. Gerlic, S. Ouaskit, Z. Phys. D, 33 (1995) 53
- [46] B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, E. Gerlic, S. Ouaskit, Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes, 144 (1995) 79

- [47] H. Tawara et A. Russek, *Rev. Mod. Phys.*, 45 (1973) 178
- [48] U. Schryber, *Helv. Phys. Acta*, 39 (1966) 562
- [49] U. Schryber, *Helv. Phys. Acta*, 40 (1967) 1023
- [50] J.F. Williams, *Phys. Rev.*, 157 (1967) 97
- [51] J.F. Williams, *Phys. Rev.*, 153 (1967) 116
- [52] J.F. Williams, *Phys. Rev.*, 150 (1966) 7
- [53] P.M. Stier et C.F. Barnett, *Phys. Rev.*, 103 (1956) 896
- [54] C.F. Barnett et P.M. Stier, *Phys. Rev.*, 109 (1958) 385
- [55] F.J. de Heer, J. Schutten et H. Moustafa, *Physica*, 32 (1966) 1766
- [56] L.H. Toburen et M.Y. Nakai, *Phys. Rev.*, 177 (1969) 191
- [57] Y.M. Fogel, V.A. Ankudinov, D.V. Pilipenko et N.V. Topolia, *Soviet Phys. JETP* 7 (1958) 400
- [58] Y.M. Fogel, R.V. Mitin, V.F. Koslov et N.D. Romashko, *Soviet Phys. JETP* 8 (1959) 390
- [59] L.H. Toburen, M.Y. Nakai et R.A. Langley, *ORNLTM* (1968) 1988
- [60] W. Wolff, L.F.S. Coelho, H.E. Wolf et N.V. de Castro Faria, *Phys. Rev. A*, 45 (1992) 2978
- [61] N.V. de Castro Faria, M.J. Gaillard, J.C. Poizat et J. Remillieux, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 43 (1989) 1
- [62] G. Jalbert, L.F.S. Coelho et N.V. de Castro Faria, *Phys. Rev. A*, 46 (1992) 3840
- [63] N.V. de Castro Faria, I. Borges, L.F.S. Coelho et G. Jalbert, *Phys. Rev. A*, 51 (1995) 3831
- [64] I. Ben-Itzhak, E.Y. Sidky, I. Gertner, Y. Levy et B. Rosner, *Int. J. Mass. Spectrom.*, 192 (1999) 157
- [65] M.J. Gaillard, A.G. de Pinho, J.C. Poizat, J. Remillieux et R. Saoudi, *Phys. Rev. A*, 28 (1983) 1267
- [66] D.L. Montgomery et D.H. Jaecks, *Phys. Rev. Lett.*, 51 (1983) 1862
- [67] I. Alvarez, C. Cisneros, J. de Urquaijo et T.J. Morgan, *Phys. Rev. Lett.*, 53 (1984) 740
- [68] O. Yenen, D.H. Jaecks et L.M. Wiese, *Phys. Rev. A*, 39 (1989) 1767
- [69] G. Hinojosa, F.B. Yousif, C. Cisneros, J. de Urquijo, I. Alvarez, *J. Phys. B*, 32 (1999) 915
- [70] L.M. Wiese, O. Yenen, B. Thaden, D.H. Jaecks, *Phys. Rev. Lett.*, 79 (1997) 4982
- [71] L.J. Lambo et H. Helm, *Chem. Phys. Lett.*, 163 (1989) 425
- [72] J.A. Stephens et C.H. Greene, *Phys. Rev. Lett.*, 72 (1994) 1624
- [73] C. Bordas, L.J. Lembo et H. Helm, *Phys. Rev. A*, 44 (1991) 1817
- [74] H. Hus, F. Yousif, A. Sen et J.B.A. Mitchell, *Phys. Rev. A*, 38 (1988) 658

- [75] A. Bouliou, M. Sarret et P. Frere, C.R. Acad. Sc. Paris, 296 (1983) 1377
- [76] T.E. Sharp, At. Data Tables, 2 (1971) 119
- [77] R. Cabrera-Trujillo, Y. Öhrn, E. Deumens et R. Sabin, Phys. Rev. A, 62 (2000) 052714



## Chapitre 4

# Fragmentation d'agrégats moléculaires d'hydrogène induite par collision avec un atome à haute vitesse

Dans ce chapitre, nous allons nous attacher à présenter les caractéristiques de la fragmentation des agrégats d'hydrogène induite par collision avec un atome à haute vitesse. Avant de décrire les deux étapes de la fragmentation (collision proprement dite, suivie de la relaxation des agrégats excités), nous présentons les principaux types de canaux de fragmentation observés et les méthodes d'analyse permettant de déterminer les sections efficaces.

### 4.1 Multifragmentation des agrégats moléculaires d'hydrogène

#### 4.1.1 Les différents canaux de fragmentation observés

Les résultats de calculs ab-initio montrent que les agrégats d'hydrogène  $H_n^+$  peuvent être considérés comme formés d'un coeur ionique  $H_3^+$  autour duquel sont nucléées des molécules de dihydrogène  $H_2$  [1–4]. Un agrégat moléculaire d'hydrogène peut donc être décrit comme un soluté  $H_3^+$  solvaté par un solvant de dihydrogène pour donner un système moléculaire de formule semi-développée  $H_3^+(H_2)_m$  avec  $m=(n-3)/2$ .

Compte tenu de l'ensemble des événements de fragmentation observés, un événement type de fragmentation d'un agrégat d'hydrogène peut être écrit sous la forme suivante :

$$H_3^+(H_2)_m \xrightarrow{He} \pi H_3^+(H_2)_k + \alpha H_3^+ + \beta H_2^+ + \gamma H^+ + \eta H_2 + \epsilon H \quad (4.1)$$

où  $\pi=0$  ou  $1$  (sur l'ensemble des événements, on observe au plus un seul agrégat de taille caractérisé par  $1 < k < m$ ,  $k$  entier), et  $\alpha, \beta, \gamma, \eta$  et  $\epsilon$  sont des entiers positifs ou nuls. Dans le cas où le plus gros fragment est de taille égale à 3 unités atomiques, on considère qu'un des ions moléculaires  $H_3^+$  détectés est en fait le coeur ionique de l'agrégat incident. On a alors  $\pi=1$  et  $k=0$ . La loi de

conservation en masse donne la relation liant les différents paramètres de l'équation précédente :

$$2m = 2\pi k + 3\alpha + 2\beta + \gamma + (2\eta + \epsilon) + 3(\pi - 1) \quad (4.2)$$

Notons que ce qui concerne les fragments neutres, seuls sont pris en compte les molécules de  $H_2$  et les atomes d'hydrogène. En effet, il a été montré dans la thèse de S. Louc [5] que seules ces espèces neutres peuvent exister.

En sélectionnant les paramètres de l'équation 4.1, cette écriture permet de dégager les différents types de canaux majoritaires correspondant aux cas suivants :

- $\pi + \alpha + \beta + \gamma = 0$  : il n'y a pas de fragments chargés. L'agrégat incident étant une fois chargé, ces canaux de fragmentation correspondent à des événements de capture électronique [6]. Il apparaît que la capture électronique de l'agrégat est un échange de charge sur le coeur ionique  $H_3^+$  de l'agrégat. Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'une telle capture est dissociative. De plus, ce processus induit une perte des interactions ion-dipôle et dipôle-dipôle (il n'y a plus d'ions et de dipôles induits). Suite à la modification soudaine de l'ensemble des interactions la relaxation du système conduit à sa fragmentation en atomes d'hydrogène et molécules de dihydrogène.

- $\pi + \alpha + \beta + \gamma = 1$  : les événements correspondants sont caractérisés par un même état de charge que l'agrégat  $H_3^+(H_2)_m$  incident. Ces événements sont qualifiés d'événements de dissociation [5].

- $\pi + \alpha + \beta + \gamma \geq 2$  : l'état de charge final du système est plus élevé que celui de l'agrégat incident. Aussi, il s'agit d'événements correspondant à des processus d'ionisation (simple ou multiple).

Le terme  $\alpha$  présente une particularité. Par convention, on considère que ce terme est non nul seulement si  $\pi=1$ . Aussi, si  $\alpha$  est non nul, c'est qu'au moins deux ions moléculaires  $H_3^+$  ont été détectés (en prenant en compte le coeur ionique  $H_3^+$  de l'éventuel agrégat résiduel). Dans ce cas, au moins un ion  $H_3^+$  a été formé à la suite d'un processus de réactivité intra-agrégat [7]. En effet, mis à part le coeur ionique  $H_3^+$ , aucun ion moléculaire de cette nature ne préexiste dans l'agrégat.

Il faut rappeler qu'avec notre dispositif expérimental, nous détectons en coïncidence, pour un faisceau d'agrégats incidents de taille donnée ( $m$  fixé), l'ensemble des fragments induits par collision de l'agrégat avec un atome d'hélium. Outre la taille de l'éventuel agrégat résultant de l'interaction, le dispositif permet aussi de mesurer le nombre  $\alpha$  d'ions moléculaires  $H_3^+$ , le nombre  $\beta$  d'ions moléculaires  $H_2^+$  et le nombre  $\gamma$  de protons. La spectrométrie d'amplitude sur le signal délivré par le détecteur "DET4" permet en plus de mesurer la somme totale des entités neutres ( $2\eta + \epsilon$ ). Ainsi, à l'issue de la détection des fragments ne subsiste qu'une indétermination sur les entités neutres : le nombre de molécules de dihydrogène ( $\eta$ ) et le nombre d'atomes d'hydrogène

( $\epsilon$ ). Nous verrons dans ce chapitre, que cette indétermination peut être partiellement levée, au moyen d'une analyse complémentaire utilisant les mesures des sections efficaces des canaux de destruction de la molécule de dihydrogène présentées dans le chapitre précédent.

La connaissance de la loi de variation du taux de production de différents fragments en fonction de l'épaisseur de la cible, permet, en outre, de déterminer les sections efficaces des différents canaux de destruction des agrégats d'hydrogène. Ces mesures absolues sont d'une grande importance pour dégager différentes caractéristiques de la fragmentation des agrégats. Aussi, avant de présenter ces caractéristiques, il semble important de décrire brièvement la méthode de mesure des différentes sections efficaces.

#### 4.1.2 Mesure des sections efficaces totales de destruction

La méthodologie suivie pour mesurer ces sections efficaces est semblable à celle utilisée dans le chapitre précédent pour la mesure des sections efficaces de destruction de  $H_2$  et  $H_3^+$ .

Un faisceau d'agrégats d'intensité  $N$  donnée, traversant une cible d'épaisseur  $d\epsilon$ , est atténué de la quantité  $dN$  (nombre d'agrégats dissociés) :

$$dN = \sigma_d N d\epsilon \quad (4.3)$$

où  $\sigma_d$ , coefficient de dimension égale à une surface, représente la section efficace de destruction de l'agrégat de taille donné.

Le nombre  $N_t(\epsilon)$  d'agrégats transmis s'écrit après intégration de l'équation précédente :

$$N_t(\epsilon) = N_i \exp(-\sigma_d \epsilon) \quad (4.4)$$

où  $N_i$  est le nombre d'agrégats incidents, ou encore le nombre d'agrégats transmis en l'absence de cible.

Le dispositif expérimental assure la mesure simultanée du nombre  $N_t(\epsilon)$  d'agrégats de taille initiale  $n=2m+3$  transmis à travers une épaisseur  $\epsilon$  de cible d'hélium et du nombre  $N_{ECH}=N_i$  d'agrégats détectés sur le détecteur "ECHANTILLONNAGE" (nombre d'agrégats incidents). En normalisant l'ensemble des mesures pour différentes épaisseurs de cible au même nombre d'agrégats incidents on obtient alors la fraction transmise  $F_t(\epsilon)$  pour une épaisseur de cible  $\epsilon$  :

$$F_t(\epsilon) = \frac{N_t(\epsilon)}{N_i} = \exp(-\sigma_d \epsilon) \quad (4.5)$$

A partir des données expérimentales obtenues pour différentes épaisseurs de cible, on en déduit les fractions  $F_t(\epsilon)$  en fonction de  $\epsilon$ . Ensuite, par un ajustement avec une fonction exponentielle, on détermine la section efficace de destruction  $\sigma_d$  de l'agrégat  $H_3^+(H_2)_m$ .

A titre d'exemple, nous présentons la mesure de la section efficace de destruction de l'agrégat  $H_{25}^+$ . Sur la Figure 4.1 est reportée la fraction transmise  $F_t(\epsilon)$  en fonction de l'épaisseur

de cible  $\epsilon$  (représentation semi-logarithmique). Comme attendu, ce graphique montre que la fraction transmise diminue exponentiellement avec l'épaisseur de cible. La droite correspond à l'ajustement par une fonction exponentielle dont est déduite la valeur de la section efficace de destruction de l'agrégat  $H_{25}^+$  :

$$\sigma_d = (29.20 \pm 4.38) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$$

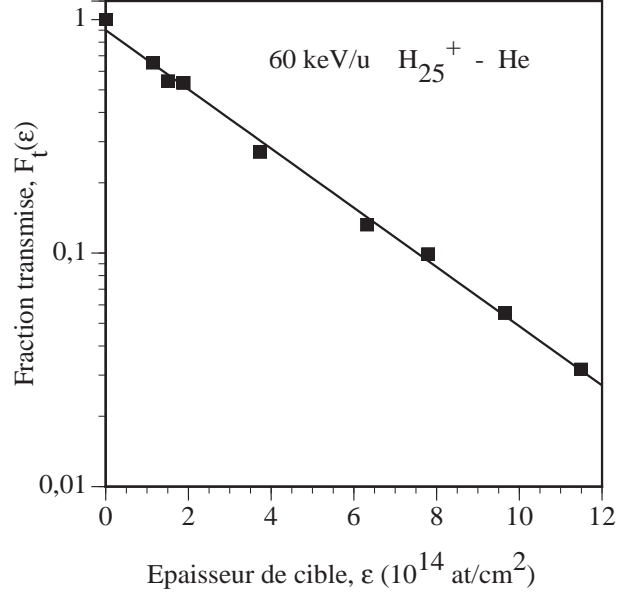


FIG. 4.1: Fraction transmise  $F_t(\epsilon)$  en fonction de l'épaisseur de cible d'hélium  $\epsilon$ . Trait plein : ajustement par une fonction exponentielle.

Les mesures de sections efficaces totales de destruction pour les agrégats d'hydrogène  $H_3^+(H_2)_m$  avec  $0 \leq m \leq 14$  ont été effectuées par S. Louc [5]. Les résultats qu'elle a obtenus et que nous utiliserons dans la suite sont reportés dans le Tableau 4.1.

#### 4.1.3 Mesure des sections efficaces des différents canaux de destruction

La mesure des sections efficaces des différents canaux de destruction est obtenue par la méthode du rapport de branchement. En effet, connaissant la section efficace de destruction de l'agrégat incident, il est possible de déterminer la section efficace de chacun des canaux de destruction identifiables avec le dispositif expérimental. Ces canaux sont caractérisés par les différents paramètres définis au début de ce chapitre (relation 4.1) en commençant par  $\pi$ , le nombre d'agrégats résultant de la fragmentation. Si ce terme est égal à 1, l'agrégat est alors caractérisé par  $k$ , le nombre de molécules de dihydrogène solvatant l'ion moléculaire  $H_3^+$  à l'issue de l'interaction. Enfin, le canal est identifié par  $\alpha, \beta, \gamma$ , qui sont respectivement les nombres d'ions



n	m	$\sigma_d$ ( $10^{-16} \text{ cm}^2$ )
3	0	$2.77 \pm 0.42$
5	1	$4.84 \pm 0.73$
7	2	$7.59 \pm 1.14$
9	3	$9.90 \pm 1.49$
11	4	$11.34 \pm 1.70$
13	5	$13.81 \pm 2.07$
15	6	$15.87 \pm 2.38$
17	7	$17.05 \pm 2.56$
19	8	$20.50 \pm 3.07$
21	9	$25.19 \pm 3.78$
23	10	$27.04 \pm 4.06$
25	11	$29.64 \pm 4.45$
27	12	$31.57 \pm 4.74$
29	13	$33.02 \pm 4.95$
31	14	$37.62 \pm 5.64$

TAB. 4.1: Sections efficaces totales de destruction  $\sigma_d$  ( $10^{-16} \text{ cm}^2$ ) en fonction de la taille n de l'agrégat d'hydrogène ( $\text{H}_n^+$ ) et du nombre m de molécules de dihydrogène solvant l'ion moléculaire  $\text{H}_3^+$  ( $\text{H}_3^+(\text{H}_2)_m$ ) résultant de la collision avec un atome d'hélium à haute vitesse (60 keV/u) [5].

$\text{H}_3^+$ ,  $\text{H}_2^+$  et  $\text{H}^+$  détectés ainsi que par  $(2\eta + \epsilon)$  caractérisant la masse totale des entités neutres. La section efficace d'un canal de destruction est alors déterminée en mesurant le rapport de branchement entre ce canal et l'ensemble des canaux de destruction.

Le canal de destruction p défini par les coefficients  $\pi_p$ ,  $k_p$ ,  $\alpha_p$ ,  $\beta_p$ ,  $\gamma_p$ ,  $(2\eta + \epsilon)_p$  est caractérisé par une section efficace notée  $\sigma_p$ . Le dispositif expérimental permet de déterminer simultanément pour une épaisseur de cible donnée :

- le nombre total d'agrégats incidents de taille totale n fixée
- le nombre d'événements  $N_p(\epsilon)$  correspondant au canal de destruction p donné et à une épaisseur de cible  $\epsilon$ .

Ces mesures sont effectuées d'abord en l'absence de cible, puis pour une épaisseur de cible correspondant à une pression pour laquelle le taux de destruction des agrégats incidents est de l'ordre de 20% (régime de collision unique pour les agrégats) [7–9]. Les valeurs obtenues en l'absence de cible sont ensuite normalisées par rapport à un même nombre d'agrégats incidents. Le rapport de branchement  $R_p$  entre le canal de destruction p considéré et l'ensemble des canaux de destruction de l'entité moléculaire a la même expression que celui établi dans le chapitre

précédent (relation 3.15) :

$$R_p = \frac{N_p(\epsilon) - N_p(0)}{\Sigma_p(N_p(\epsilon) - N_p(0))} = \frac{\sigma_p}{\sigma_d} \quad (4.6)$$

Ce rapport de branchement peut être mesuré pour l'ensemble des canaux de destruction observés. On peut alors en déduire une valeur de la section efficace du canal de destruction considéré en prenant pour valeur de  $\sigma_d$  celle donnée dans le Tableau 4.1 pour l'agrégat incident de taille donnée. Signalons par exemple, que dans le cas de la fragmentation de  $H_{25}^+$  par un atome d'hélium à 60 keV/u, 211 canaux de fragmentation différents sont observés. Pour chacun de ces canaux une section efficace est associée. Dans la suite de ce chapitre nous examinerons les différents canaux de destruction majoritaires.

#### 4.1.4 Distribution en taille des fragments chargés

Dans le cas de la fragmentation des agrégats d'hydrogène  $H_n^+$ , l'ensemble des fragments de taille supérieure ou égale à trois unités atomiques ne peuvent être que des fragments chargés positivement.

Dans le formalisme décrit précédemment, les sections efficaces de production du proton et des ions moléculaires ( $\sigma(H^+)$ ,  $\sigma(H_2^+)$ ,  $\sigma(H_3^+)$ ) s'écrivent :

$$\sigma(H^+) = \Sigma_p \gamma_p \sigma_p \quad (4.7)$$

$$\sigma(H_2^+) = \Sigma_p \beta_p \sigma_p \quad (4.8)$$

$$\sigma(H_3^+) = \Sigma_p (\alpha_p + \pi_p \delta(k_p)) \sigma_p \quad (4.9)$$

tandis que la section efficace de production d'un agrégat de taille inférieure à 25 unités atomiques s'écrit :

$$\sigma(H_3^+(H_2)_k) = \Sigma_p \delta(k - k_p) \sigma_p \text{ avec } 1 \leq k \leq 10 \quad (4.10)$$

La Figure 4.2 a) présente les sections efficaces relatives de production de fragments chargés  $H_p^+$  ( $1 \leq p \leq 23$ ) par fragmentation de l'agrégat  $H_{25}^+$  induite par collision avec un atome d'hélium à haute énergie incidente (60 keV/u) en normalisant sur la section efficace totale de destruction. Une caractéristique particulière de cette distribution est l'importante production de protons, d'ions moléculaires  $H_2^+$  et  $H_3^+$  ainsi que des agrégats de taille intermédiaire ( $5 \leq p \leq 13$ ).

A. Van Lumig et J. Reuss [10] ont déterminé la distribution en taille des fragments chargés pour la fragmentation de l'agrégat  $H_{25}^+$  induite par collision avec un atome d'hélium à basse énergie incidente (environ 10 eV/u). Cette distribution est représentée sur la Figure 4.2 b) dans laquelle les sections efficaces sont données en valeurs relatives.

On remarque que ces deux distributions sont très différentes. A haute énergie incidente, on obtient une distribution bimodale en forme de U [8] avec une forte production de fragments

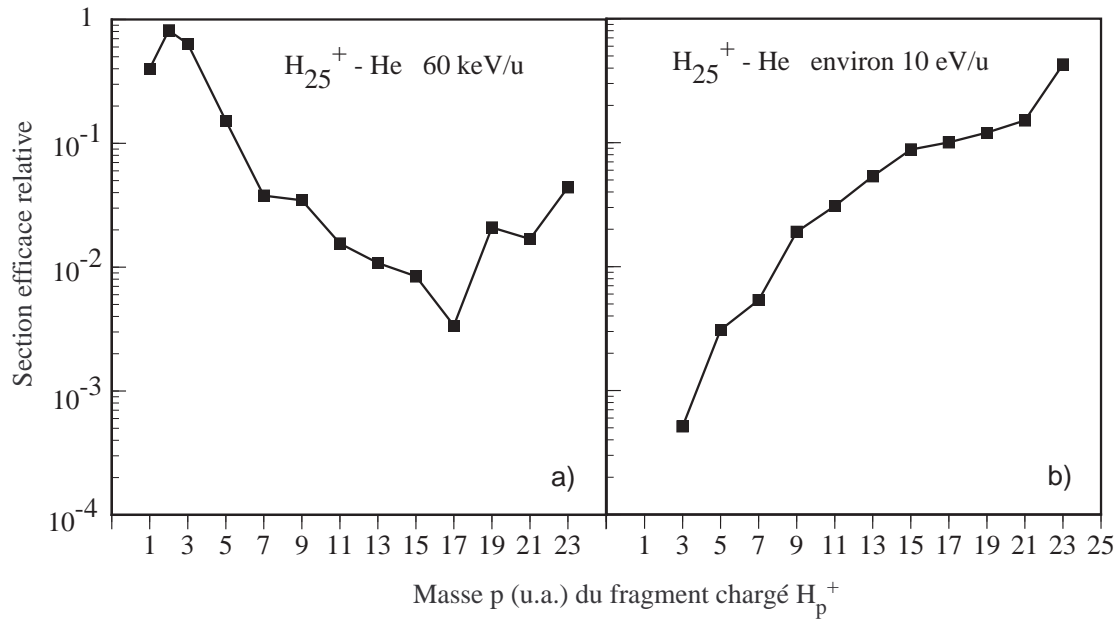


FIG. 4.2: Sections efficaces de production des fragments chargés par fragmentation de l'agrégat  $H_{25}^+$  induite par collision avec un atome d'hélium à haute énergie incidente [8] a) et à basse énergie incidente [10] b).

de petite taille. A basse énergie on observe une croissance régulière de la section efficace avec la taille. De plus, on n'observe pas dans ce dernier cas des protons ou des ions moléculaires  $H_2^+$ , ce qui traduit l'absence d'ionisation au sein de l'agrégat.

De tels comportements, vis-à-vis des distributions en taille, ont aussi été observés dans le cadre de la fragmentation d'agrégats covalents de fullerène ( $C_{60}$ ) induite par impact avec des électrons [11,12] et pour des collisions à grande vitesse avec des atomes [13–18]. Dans ce dernier cas, on observe notamment la même distribution en taille que dans le cas de  $H_{25}^+$  à 60 keV/u, c'est-à-dire une structure bimodale [16].

Il apparaît donc sur ces deux exemples de la Figure 4.2 que la distribution en taille dépend fortement du dépôt d'énergie au cours de la collision. Si le dépôt d'énergie dans le système est faible, les fragments chargés de grande taille sont prépondérants, par contre, si le dépôt d'énergie est important, il favorise la production de fragments de petite taille.

En ce qui concerne le  $C_{60}$ , la distribution en taille résultant d'un faible dépôt d'énergie a été interprétée à partir d'un modèle d'évaporation [19–22]. Le mode de relaxation conduisant à la fragmentation d'un tel système se déroule soit via une évaporation séquentielle de monomères neutres si l'agrégat excité est monochargé [11], soit via une réaction de "fission" séquentielle si l'agrégat est multichargé [12]. Par contre si pour ce même système, le dépôt d'énergie est important, la distribution en taille en forme de U est interprétée comme résultant de deux

catégories de processus bien différents : d'une part, des processus d'évaporation conduisant à la l'obtention de fragments de grande taille, d'autre part, des processus dit de multifragmentation conduisant à l'obtention de fragments de petite taille [18]. Ces mécanismes de multifragmentation qui font l'objet d'études d'ordre théorique (simulation moléculaire) [23, 24] et d'ordre expérimental [25–30] ne sont à ce jour pas très bien compris.

#### 4.1.5 Caractéristiques de la fragmentation des agrégats d'hydrogène

##### 4.1.5.a Interactions entre l'atome et des constituants moléculaires de l'agrégat

Les études théoriques [1–3] et expérimentales [31] menées sur les agrégats moléculaires d'hydrogène montrent que ces systèmes sont caractérisés par deux types d'interaction qui assurent leur cohésion :

- des liaisons covalentes de courtes portées qui par échange d'électrons de valence permettent la cohésion de chacun des constituants moléculaires de l'agrégat. L'énergie de liaison pour la molécule de dihydrogène ou pour l'ion moléculaire  $H_3^+$  est de l'ordre de 5 eV [32, 33].

- des liaisons de type Van der Waals de plus longue portée. Ces corrélations électroniques (sans échange d'électrons de valence) assurent la cohésion de l'ensemble des entités moléculaires entre elles et par conséquent celles des agrégats moléculaires. L'énergie de liaison d'une interaction de type Van der Waals est beaucoup plus faible que celle d'une liaison covalente. Elle est en effet de l'ordre de 0.1 eV.

On peut, à partir de ces considérations, supposer que les cortèges électroniques restent localisés autour des différentes molécules de l'agrégat.

A haute énergie incidente (60 keV/u), les interactions induites par la collision avec l'atome sont essentiellement de nature noyau-électron. La collision atome-agrégat pourrait donc être décrite comme l'excitation d'une ou de plusieurs molécules de l'agrégat, ce qui donnerait lieu à la production de protons et d'ions moléculaires  $H_2^+$  comme cela peut être observé sur la Figure 4.2 a).

Cette description en terme d'interaction localisée peut s'appliquer à d'autres mécanismes comme par exemple la capture électronique de l'agrégat  $H_n^+$ , processus pour lequel il est montré que c'est sur le coeur  $H_3^+$  qu'est réalisé l'échange de charge [6].

##### 4.1.5.b La fragmentation induite par collision à haute vitesse : deux échelles de temps

Par des considérations d'ordre théorique, on peut montrer que la fragmentation doit être décrite en deux étapes : l'étape de collision au cours de laquelle se produit l'excitation électronique d'un ou plusieurs constituants de l'agrégat, suivie de l'étape de relaxation de l'agrégat excité.

Pour cela nous allons estimer la durée de la collision et la comparer au temps de vibration des noyaux dans une molécule de dihydrogène.

A l'énergie incidente de 60 keV/u, la vitesse relative de collision entre l'agrégat d'hydrogène et l'atome est de l'ordre de  $c/88$ . Les dimensions caractéristiques des agrégats étudiés ( $H_5^+$  à  $H_{31}^+$ ) sont typiquement de l'ordre de 5 à 6 Å. Le temps de collision, et par conséquent d'interaction, entre l'atome et l'agrégat est de l'ordre de grandeur de la durée de la traversée du système moléculaire par l'atome, soit environ  $10^{-16}$ s.

Ce temps est faible devant le temps caractéristique de vibration des noyaux dans une molécule de dihydrogène qui est de l'ordre de  $10^{-14}$ s. C'est pourquoi, il apparaît nécessaire de décrire en deux étapes distinctes la fragmentation des agrégats d'hydrogène induite par collision atomique à haute vitesse.

## 4.2 Première étape de la fragmentation des agrégats : capture électronique ou excitation électronique pouvant aller jusqu'à l'ionisation de constituants de l'agrégat

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que, dans le cadre de collision avec un atome à haute énergie incidente (60 keV/u), les interactions entre l'atome et les constituants moléculaires  $H_2$  et  $H_3^+$  conduisent à différents processus : capture électronique, excitation électronique pouvant conduire à une ou plusieurs ionisations. Nous avons précisé que ces canaux se différencient par l'état de charge du système après l'interaction.

Pour étudier, à partir des jeux de données, l'étape de collision conduisant à la fragmentation des agrégats d'hydrogène, il est nécessaire de classer, dans un premier temps, les différents canaux de fragmentation en fonction de leur état de charge. Ceci est rendu possible par la détection en coïncidence de l'ensemble des fragments associés à un événement. Nous présentons dans cette partie ces différents canaux, en étudiant leur évolution avec la taille de l'agrégat incident, et en comparant les résultats expérimentaux avec ceux obtenus avec un modèle de collision qui prend en compte les résultats expérimentaux du chapitre précédent. Cette comparaison permet de valider de façon nette l'hypothèse d'interaction entre l'atome et des composants moléculaires de l'agrégat. L'analyse des résultats expérimentaux basée sur cette hypothèse nous permet de déterminer des grandeurs (telle que l'énergie déposée) qui seront utilisées dans l'étude statistique développée dans le chapitre 5.

### 4.2.1 Modélisation de la collision atomique avec les constituants de l'agrégat

Cette simulation de type Monte-Carlo de collision d'agrégats d'hydrogène avec un atome d'hélium a pour but de déterminer le nombre de molécules ayant subi une interaction avec l'atome cible pendant l'étape de collision. La modélisation de la collision entre l'atome et les constituants de l'agrégat a été développée à partir des travaux de M. Farizon [35–37] et des travaux de M.C. Bacchus. C'est un modèle que l'on peut qualifier de "géométrique" dans le sens où il ne fait pas intervenir l'hamiltonien d'interaction du système agrégat-atome en interaction. Cette simulation est à rapprocher dans sa démarche à celle développée par K. Wohrer et al. [38] dans le cadre de l'étude de la multi-ionisation d'agrégats covalents de fullerène induite par collision avec un atome à haute vitesse.

On suppose que les différents états électroniques des molécules sont peu affectés par les interactions ion-dipôle ou dipôle-dipôle qui assurent la cohésion du système moléculaire. On traite donc le système comme un ensemble de molécules indépendantes (un ion moléculaire  $H_3^+$  et  $m$  molécules de dihydrogène) dont les positions des noyaux sont celles des structures calculées par des méthodes *ab initio* [1, 2].

L'organigramme du programme de calcul est présenté sur la Figure 4.3. Le principe du

modèle utilisé consiste à associer à chacun des processus de destruction de  $\text{H}_3^+$  ou de  $\text{H}_2$  une région différente des nuages électroniques de ces molécules. On considère que dès qu'une région donnée est traversée par l'atome d'hélium alors la molécule subie une excitation qui induit sa destruction selon le processus associé. Les régions des nuages électroniques donnant lieu aux différents canaux de destruction de la molécule de dihydrogène sont ici modélisées par des ellipsoïdes dont l'axe de révolution est l'axe de la molécule. Les différents ellipsoïdes correspondant aux différents processus de destruction d'une molécule sont imbriqués les uns dans les autres. Ainsi, les ellipsoïdes modélisant la région d'interaction donnant lieu à la double ionisation d'une même molécule sont ceux pour lesquels le grand axe est le plus faible. Viennent ensuite avec un grand axe croissant, les ellipsoïdes correspondant aux canaux d'une seule ionisation, d'excitation sans ionisation conduisant à la dissociation, et enfin de capture électronique pour l'ellipsoïde le plus externe.

Pour les molécules de dihydrogène, l'excentricité des ellipsoïdes est déduite de la forme des lignes d'isodensité du nuage électronique observées pour des grandes distances du centre de masse de la molécule par rapport à la distance interatomique de la molécule [39]. Cette excentricité qui ne varie pas beaucoup lorsque l'on s'éloigne des noyaux est fixée à 1.1 pour l'ensemble des ellipsoïdes.

Pour l'ion moléculaire  $\text{H}_3^+$ , le nuage électronique est modélisé par trois jeux d'ellipsoïdes ayant chacun pour grand axe les droites joignant les noyaux de l'ion moléculaire. L'excentricité est la même pour les trois systèmes d'ellipsoïdes et est fixée à 1.17 (déterminée à partir des caractéristiques des lignes d'isodensité électronique de l'ion moléculaire  $\text{H}_2^+$  [40]).

Le système considéré (ellipsoïdes modélisant la densité électronique de chaque molécule de dihydrogène et de l'ion moléculaire  $\text{H}_3^+$  constituant l'agrégat) est ensuite soumis à une rotation avec des angles d'Euler tirés de manière aléatoire. Après le tirage d'un atome d'hélium se déplaçant dans une direction fixée, mais avec un paramètre d'impact aléatoire par rapport au centre de masse de l'agrégat, on peut déterminer le nombre et la nature des ellipsoïdes traversés. Le canal de destruction résultant de ces tirages aléatoires est donné par la nature de l'ellipsoïde le plus interne traversé pour chacun des constituants de l'agrégat. Cette procédure permet d'estimer l'état de charge du système après la collision. Signalons que dans le cas de la traversée de l'un des trois jeux d'ellipsoïdes de l'ion moléculaire  $\text{H}_3^+$ , on associe au canal de destruction considéré, une probabilité de 2/3 de se produire compte tenu de la modélisation de l'ion moléculaire  $\text{H}_3^+$ .

En utilisant les sections efficaces des canaux de destruction de  $\text{H}_3^+$  et  $\text{H}_2$  mesurées dans le chapitre précédent, on détermine la valeur du grand axe de chacun des ellipsoïdes. Ceci est réalisé en appliquant le programme respectivement à une molécule de dihydrogène et à un ion moléculaire  $\text{H}_3^+$ . Ces valeurs sont alors ajustées de manière à obtenir les valeurs des sections efficaces des canaux de destruction des différentes entités moléculaires mesurés à 60 keV/u. Ces canaux sont classés en considérant le nombre d'ions obtenus à l'issue de la collision (double et

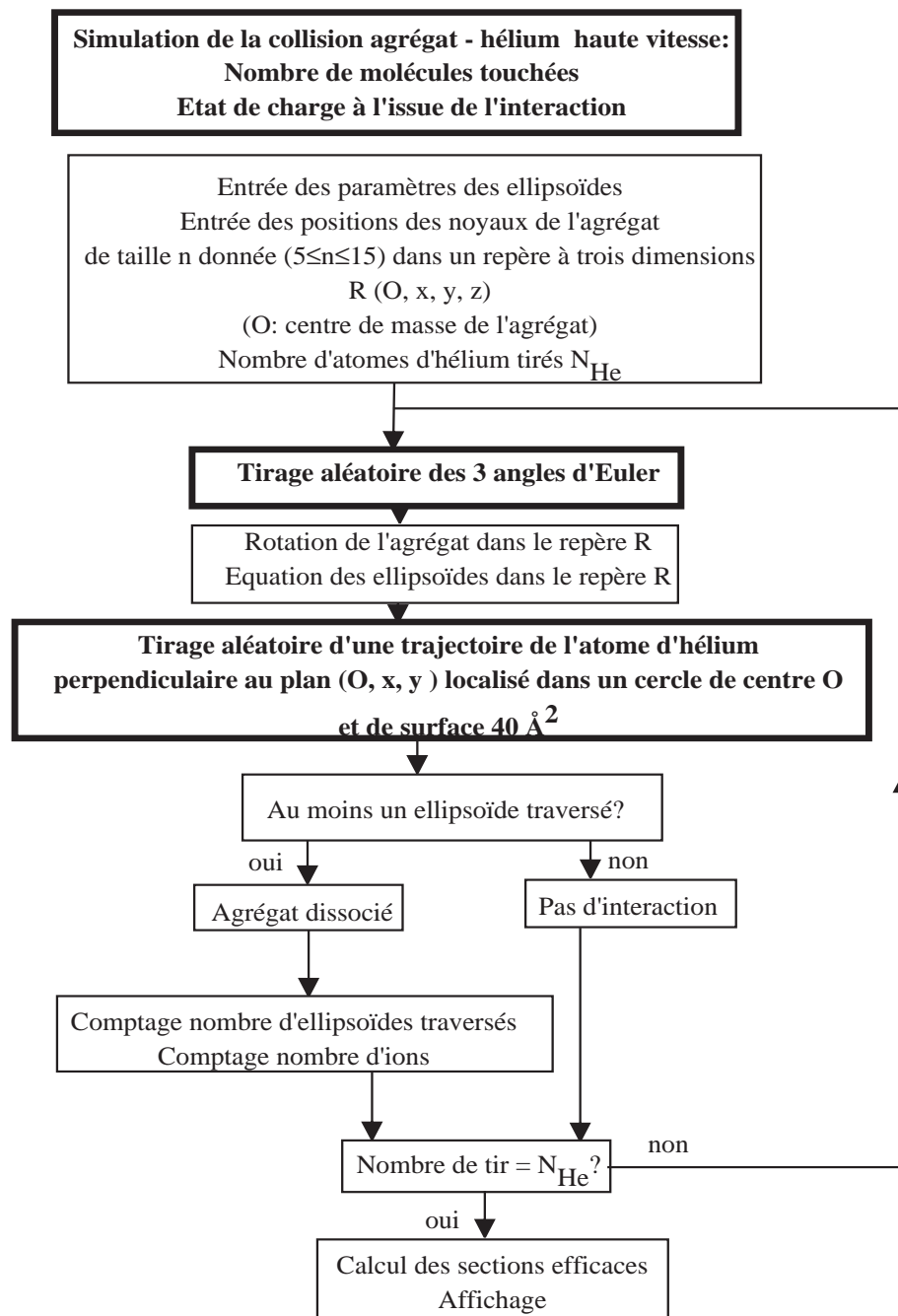


FIG. 4.3: Organigramme de la simulation de la collision entre un agrégat et un atome d'hélium à haute vitesse ; détermination du nombre de molécules touchées et de l'état de charge du système moléculaire à l'issue de l'interaction.

simple ionisation, dissociation et capture électronique). Signalons que dans le cas de la molécule de dihydrogène le canal de destruction lié à une capture électronique n'est pas pris en compte. Sa section efficace est inférieure de deux ordres de grandeur à celles associées aux autres canaux.



Par ailleurs, pour le canal ne donnant pas lieu à la formation d'ions (canal de dissociation de la molécule), ont été également pris en compte les processus conduisant à l'excitation vibrationnelle de la molécule et qui pourraient induire la destruction de l'agrégat initial. Cela nous conduit à majorer la section efficace de  $10^{-17} \text{ cm}^2$ . Cette estimation est déduite des données publiées par T. Tabata et al. [34] sur les excitations vibrationnelles de  $\text{H}_2$  induites par collision avec un atome d'hydrogène.

#### 4.2.2 Comparaison du modèle avec l'expérience : section efficace totale de destruction

L'étude expérimentale de l'évolution de la section efficace totale de destruction en fonction de la taille de l'agrégat incident a été effectuée par S.Louc [5] qui s'est particulièrement attachée à dégager des effets liés à la stabilité de certaines structures géométriques. Les résultats de cette étude vont nous permettre de tester la validité de notre hypothèse de localisation de l'interaction.

Pour cela, on considère que tout ellipsoïde touché par l'atome d'hélium induit la destruction de l'agrégat. Les valeurs des sections efficaces mesurées (Tableau 4.1) et les valeurs calculées sont reportées sur la Figure 4.4 a).

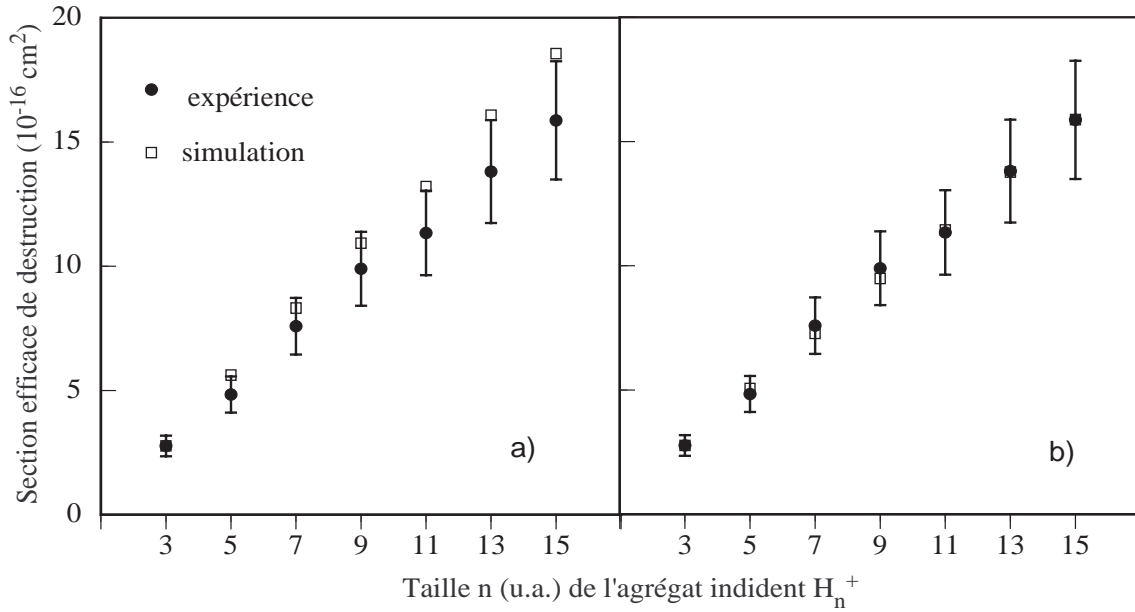


FIG. 4.4: Evolution de la section efficace de destruction des agrégats d'hydrogène  $\text{H}_n^+$  en fonction de leur taille  $n$  : a) comparaison des données expérimentales avec le modèle brut, b) comparaison avec le modèle ajusté.

Il apparaît que les sections efficaces déterminées avec notre modèle présentent la même dépendance avec la taille de l'agrégat incident avec cependant une surestimation systématique.

Il faut préciser que les calculs ont été faits en utilisant, pour la détermination des ellipsoïdes, des valeurs expérimentales obtenues rigoureusement dans les mêmes conditions, donc avec la même erreur systématique sur l'estimation de l'épaisseur de cible qui introduit une incertitude de l'ordre de 15% sur les sections efficaces.

Cette surestimation est donc bien réelle, ce qui laisse supposer que la paramétrisation des ellipsoïdes correspondant aux molécules de  $H_2$  n'est pas correcte. Ceci est probablement dû au fait que les sections efficaces des canaux de destruction des molécules de  $H_2$  servant à cette paramétrisation ont été déterminées expérimentalement avec des faisceaux de  $H_2$  obtenus par échange de charge avec une cible de néon d'un faisceau d'ions  $H_2^+$  initialement produits dans une source radiofréquence. On peut alors supposer que les molécules de  $H_2$  ainsi obtenues sont dans des niveaux vibrationnels et rotationnels élevés alors que dans les agrégats d'hydrogène les molécules  $H_2$  restent froides [35,41].

Compte tenu de ces considérations, la paramétrisation des ellipsoïdes modélisant les nuages électroniques des molécules de  $H_2$  a été réajustée. Dans une deuxième étape, les grands axes des ellipsoïdes décrivant les différents canaux de destruction de la molécule de dihydrogène ont été diminués d'un même facteur. Ce facteur correctif, égal à 0.9, abaisse la section efficace de destruction de  $H_2$  de  $3.08 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  à  $2.47 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ . Les valeurs des sections efficaces de destruction calculées avec le modèle ajusté sont représentées avec les mesures expérimentales sur la Figure 4.4 b). On obtient un bon accord quantitatif entre les différentes données pour les agrégats d'hydrogène de taille comprise entre 5 et 15 u.a. C'est ce modèle ajusté que nous utiliserons dans la suite du chapitre.

### 4.2.3 Multiplicité en ions

A la suite de la collision différents états de charge sont observés, ce qui met en évidence l'existence de divers processus : capture électronique, excitation électronique sans ionisation, excitation avec une ou plusieurs ionisations. A un état de charge donné, on peut associer une section efficace. L'étude de ces sections efficaces en fonction de la multiplicité en ions permet de rendre compte de l'importance relative des différents processus. Ainsi, sur la Figure 4.5 est reportée l'évolution des sections efficaces en fonction du nombre d'ions pour la fragmentation de l'agrégat d'hydrogène  $H_{11}^+$  induite par collision avec un atome d'hélium à 60 keV/u.

Les résultats expérimentaux mettent en évidence un maximum de cette section efficace pour un nombre d'ions égal à deux. L'agrégat d'hydrogène incident étant une fois chargé, il s'agit de canaux pour lesquels il y a eu ionisation de l'un des constituants de l'agrégat. Cette figure montre l'importance du processus d'ionisation dans les canaux de fragmentation d'agrégats, phénomène que nous avons aussi observé pour l'ensemble des agrégats. En plus d'une seule ionisation, qui est donc le processus majoritaire, il est également observé des canaux de destruction induits par de multiples ionisations (nombre d'ions égal à 3, 4, 5). Notons que la section efficace décroît

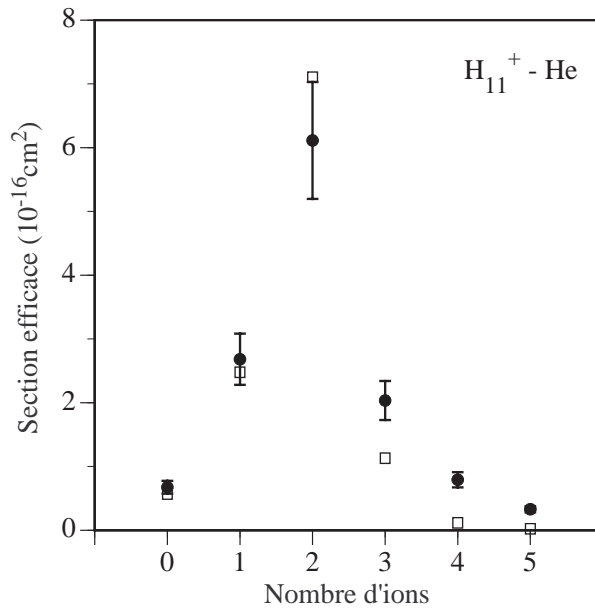


FIG. 4.5: Multiplicité en ions pour les canaux de destruction de l'agrégat  $H_{11}^+$  sur un atome d'hélium à 60 keV/u : ● expérience, □ simulation.

alors très rapidement avec le nombre d'ions.

Les données expérimentales indiquent également la présence de processus de capture électronique (nombre d'ions égal à 0) et de processus d'excitation électronique ne donnant lieu qu'à la dissociation de l'agrégat (nombre d'ions égal à un). On peut remarquer que la capture électronique par rapport à l'ensemble des canaux de fragmentation est assez faible vis-à-vis des autres processus (excitation avec ou sans ionisation).

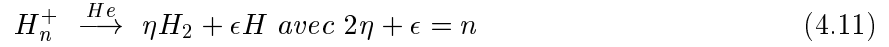
La simulation rend compte qualitativement de l'état de charge du système moléculaire après la collision. Elle montre notamment la prépondérance des canaux de simple ionisation et la décroissance rapide des sections efficaces quand le nombre d'ions augmente. Finalement, le relativement bon accord entre simulation et expérience confirme l'hypothèse de la localisation de l'interaction au cours de la collision entre l'atome d'hélium et l'agrégat.

Il faut toutefois signaler quelques différences en ce qui concerne l'ionisation. En effet, la simulation surestime la section efficace de simple ionisation tandis que dans le cas de la multiple ionisation elle donne des valeurs inférieures aux valeurs expérimentales. Cet écart entre la simulation et l'expérience pourrait être attribué au fait qu'un électron, éjecté par un constituant interagissant directement avec l'atome d'hélium au cours de la collision, puisse interagir avec les autres constituants et provoquer leur ionisation. Un phénomène analogue a été mis en évidence pour la double ionisation d'agrégats de mercure par absorption d'un seul photon : le photon ionise l'agrégat et l'électron devenu libre ionise à nouveau le système atomique [42].

#### 4.2.4 Capture électronique

Ce processus a été étudié de façon détaillée par S. Louc [5] en raison de l'intérêt qu'il présente pour la compréhension de l'interaction de l'atome avec l'agrégat. Les résultats qu'elle a obtenus sont, en partie, à l'origine de notre hypothèse selon laquelle l'interaction est localisée sur des molécules du système.

La mesure de la masse totale des fragments neutres résultant de la collision entre un agrégat d'hydrogène et un atome d'hélium permet de signer les canaux correspondant à la capture électronique. Ces canaux sont caractérisés par une somme des masses des fragments neutres égale à celle de l'agrégat incident. Le processus de capture électronique par l'agrégat lors de la collision avec un atome d'hélium correspond donc à des réactions du type :



Les résultats de ces mesures sont reportés dans la Figure 4.6 où l'on a porté la section efficace totale de capture électronique en fonction de la taille de l'agrégat incident, et ce, pour une même vitesse relative de collision. Signalons, que nous avons aussi aussi reporté, la section efficace de capture de l'ion moléculaire  $H_3^+$  sur un atome d'hélium également à 60 keV/u.

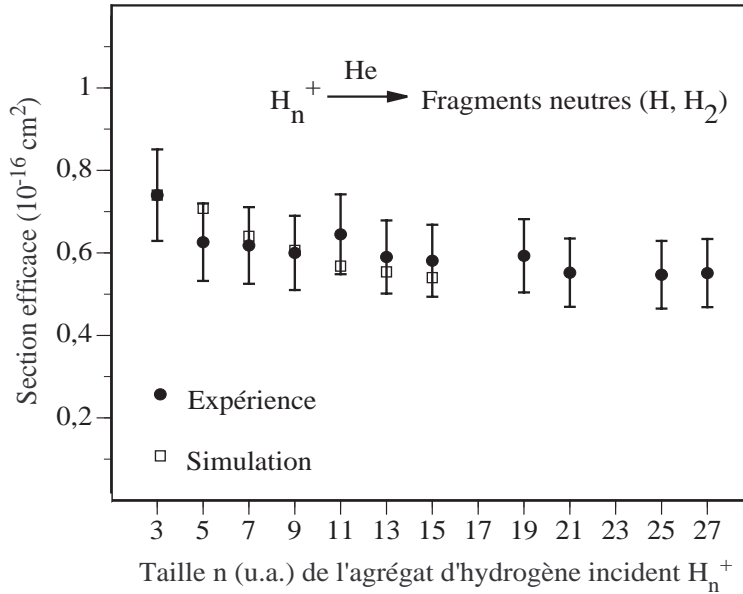


FIG. 4.6: Evolution de la section efficace de capture électronique de l'agrégat d'hydrogène  $H_n^+$  en fonction de la taille n de l'agrégat.

Les résultats de la Figure 4.6 montrent une légère baisse de la section efficace de capture électronique pour l'ion moléculaire  $H_3^+$  ( $0,74 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ ) et l'agrégat moléculaire  $H_3^+(H_2)$

( $0.63 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ ). Pour les agrégats de taille comprise entre 5 à 27 u.a., la section efficace reste voisine de la valeur moyenne  $0.59 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ . Compte tenu de la barre d'erreur on n'observe pas de dépendance bien nette de la section efficace de capture électronique avec la taille de l'agrégat. La charge positive de l'agrégat étant localisée sur le coeur ionique  $\text{H}_3^+$ , ces résultats laissent supposer que la capture d'un électron de l'atome d'hélium par l'agrégat est en fait une capture de l'électron par le coeur ionique  $\text{H}_3^+$ .

Signalons quelques différences par rapport aux résultats publiés précédemment [6]. L'une d'elles concerne la valeur moyenne de la section efficace de capture. L'analyse de nos données a montré qu'une partie des fragments résultant de la capture électronique sur le coeur ionique  $\text{H}_3^+$  était perdue du fait de la répulsion entre fragments, phénomène non pris en compte dans le cadre de l'analyse de S. Louc. Cette perte est ici corrigée à partir d'expériences complémentaires.

Les résultats de la simulation réalisée sur les agrégats de taille comprise entre 5 et 15 u.a. sont également reportés dans la Figure 4.6. Les canaux alors pris en compte sont ceux pour lesquels seul l'ellipsoïde correspondant à la capture de  $\text{H}_3^+$  a été traversé. On observe un bon accord avec les valeurs expérimentales des sections efficaces de capture. On observe la même évolution de la section efficace en fonction de la taille : diminution de la valeur de la section efficace de capture avec la taille de l'agrégat pour les agrégats de petite taille ( $n < 11$ ) et valeur constante pour les agrégats de taille comprise entre 11 et 15 u.a. Signalons que la simulation prévoit l'existence d'événements où un ellipsoïde modélisant la dissociation ou l'excitation sans ionisation de molécules de  $\text{H}_2$  est traversé, mais de tels événements ne peuvent être mis en évidence avec notre dispositif expérimental.

#### 4.2.5 Dissociation sans ionisation

On étudie dans cette partie l'évolution, avec la taille de l'agrégat incident, de la section efficace des canaux de fragmentation ne donnant lieu qu'à un seul fragment chargé. Les canaux de fragmentation considérés sont les suivants :

$$\text{H}_3^+(\text{H}_2)_m \longrightarrow \text{H}_3^+(\text{H}_2)_k + \eta\text{H}_2 + \epsilon\text{H} \text{ avec } 2m = 2k + 2\eta + \epsilon \text{ et } 1 \leq k < m \quad (4.12)$$

$$\text{H}_3^+ + \eta\text{H}_2 + \epsilon\text{H} \text{ avec } 2m = 2\eta + \epsilon \quad (4.13)$$

$$\text{H}_2^+ + \eta\text{H}_2 + \epsilon\text{H} \text{ avec } 2m = 2\eta + \epsilon - 1 \quad (4.14)$$

$$\text{H}^+ + \eta\text{H}_2 + \epsilon\text{H} \text{ avec } 2m = 2\eta + \epsilon - 2 \quad (4.15)$$

Ceux-ci résultent essentiellement de processus d'excitation électronique n'ayant pas conduit à une ionisation. On pourrait cependant envisager des processus d'interaction de l'atome d'hélium

avec deux constituants de l'agrégat tels qu'une capture électronique sur le coeur  $H_3^+$  avec une ionisation d'une molécule de dihydrogène.

L'évolution de la somme des sections efficaces de ces canaux en fonction de la taille de l'agrégat incident est représentée dans la Figure 4.7. Les données expérimentales montrent clairement une augmentation de cette grandeur avec la taille du système. De plus, les données issues de la simulation basée sur l'hypothèse d'interactions localisées rendent bien compte de l'évolution de la section efficace de ce canal avec la taille de l'agrégat (pour une gamme comprise entre 5 u.a. et 15 u.a.). Notons que, dans les résultats donnés par la simulation, environ 2% des "événements" correspondent à des situations de double interaction où l'ellipsoïde associé au processus de capture électronique de  $H_3^+$  est traversé ainsi que celui associé au processus de l'ionisation d'une molécule de dihydrogène.

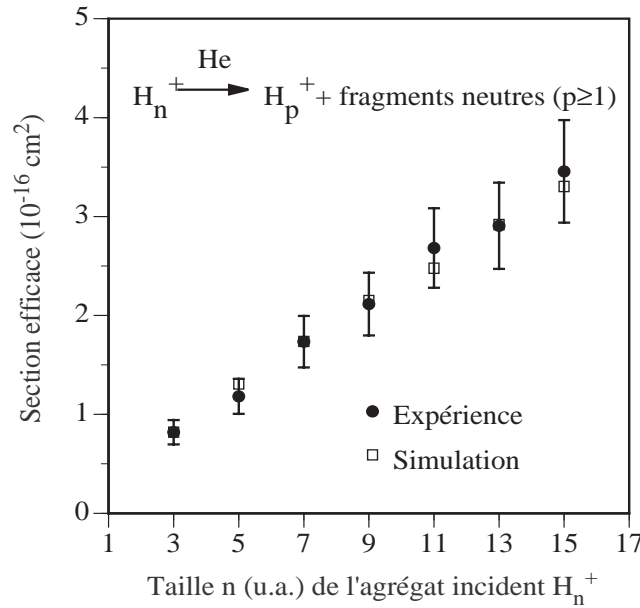


FIG. 4.7: Evolution de la section efficace des canaux de destruction avec la taille de l'agrégat incident pour un nombre d'ion égal à un

Les deux canaux correspondant aux réactions (4.14) et (4.15) présentent une particularité intéressante : il s'agit de canaux de dissociation où le coeur ionique  $H_3^+$  est détruit. La somme des sections efficaces de ces deux canaux déduites des données expérimentales est représentée dans la Figure 4.8 en fonction de la taille de l'agrégat incident. La dépendance de cette grandeur avec la taille de l'agrégat incident est alors très différente de celle observée précédemment. En effet, dans le cas présent, les sections efficaces reportées dans la Figure 4.8 sont au premier ordre indépendantes de la taille de l'agrégat incident. Ce comportement est en fait très

analogue à celui obtenu pour le processus de capture électronique. Le point commun entre ces deux types de phénomène réside dans le fait que l'interaction atome-agrégat est localisée sur le coeur ionique  $H_3^+$ .

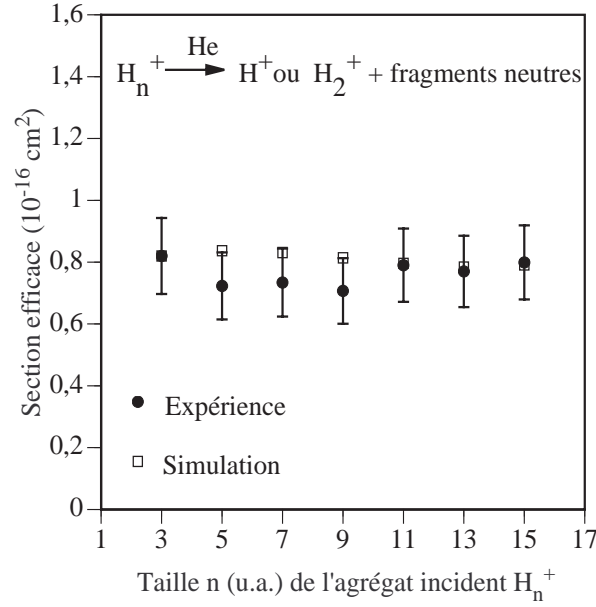


FIG. 4.8: Evolution de la section efficace des canaux de destruction avec la taille de l'agrégat incident pour une multiplicité en ions égale à un : production d'un proton ou d'un ion moléculaire  $H_2^+$ .

Notons que les valeurs données par la simulation rendent bien compte de l'évolution de cette grandeur avec la taille du système. Pour ce canal, sont pris en compte les "événements" pour lesquels un ellipsoïde associé au processus de dissociation du coeur est traversé sans qu'un ellipsoïde plus interne le soit (processus d'une ou de double ionisation). Eventuellement, un ellipsoïde associé au processus de dissociation d'une molécule de dihydrogène peut être également traversé. Comme précédemment, nous ne pouvons pas, expérimentalement, détecter ce type d'événement (pas d'identification directe du nombre de H et de  $H_2$ ).

Nous allons maintenant considérer les canaux de dissociation de l'agrégat dans lesquels le coeur ionique  $H_3^+$  n'est pas dissocié (canaux correspondant aux réactions (4.12) et (4.13)). L'évolution de la somme des sections efficaces de ces canaux est représentée dans la Figure 4.9. On observe un accroissement de cette grandeur avec la taille du système, comportement qualitativement très différent de celui observé pour la dissociation du coeur ionique. Cette section efficace est d'autant plus grande que le nombre de molécules de dihydrogène dans l'agrégat est important, ce qui montre que tout constituant de l'agrégat peut être impliqué dans la dissociation de celui-ci. Pour une taille de l'agrégat supérieure à 7 u.a. (plus de deux molécules de  $H_2$ ), la

dissociation sans destruction du coeur ionique devient le processus majoritaire des canaux de dissociation. Il faut noter qu'ici la simulation rend bien compte encore de cette évolution avec la taille du système.

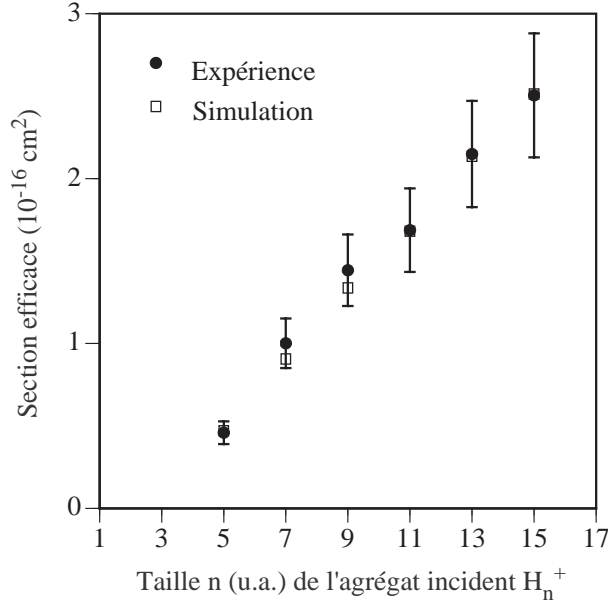


FIG. 4.9: Evolution de la section efficace des canaux de destruction avec la taille de l'agrégat incident pour un nombre d'ion égal à un : observation du coeur ionique  $H_3^+$  ou d'un agrégat  $H_3^+(H_2)_k$ .

#### 4.2.6 Ionisation d'un seul constituant de l'agrégat

L'étude de la multiplicité en ions dans le cadre de la fragmentation de  $H_{11}^+$  a montré que le modèle surestime la section efficace d'une seule ionisation de l'agrégat. Nous allons nous attacher maintenant à décrire ce qu'il en est pour les autres tailles. Dans le formalisme établi dans la première partie, les canaux de fragmentation considérés sont les suivants :

$$H_3^+(H_2)_m \longrightarrow \pi H_3^+(H_2)_k + \alpha H_3^+ + \beta H_2^+ + \gamma H^+ + \eta H_2 + \epsilon H \quad (4.16)$$

$$\text{avec } 2m = 2\pi k + 3\alpha + 2\beta + \gamma + 2\eta + \epsilon + 3(\pi - 1), \quad 1 \leq k < m \text{ et } \pi + \alpha + \beta + \gamma = 2$$

Selon l'hypothèse établie au début de ce chapitre, ces canaux résultent d'un processus d'excitation électronique sur une molécule de l'agrégat et ayant conduit à son ionisation.

L'évolution de la somme des sections efficaces de ces différents canaux est représentée sur la Figure 4.10. On observe un accroissement de cette grandeur avec la taille du système,



comportement analogue à celui observé pour la dissociation de l'agrégat sans ionisation. Sur cette même figure sont représentés les résultats de la simulation. On observe un bon accord qualitatif en ce qui concerne l'évolution de la section efficace avec la taille du système. Cependant, comme cela a déjà été observé précédemment, la simulation surestime la section efficace d'ionisation. De plus, cette surestimation croît sensiblement avec le nombre de molécules de dihydrogène dans l'agrégat.

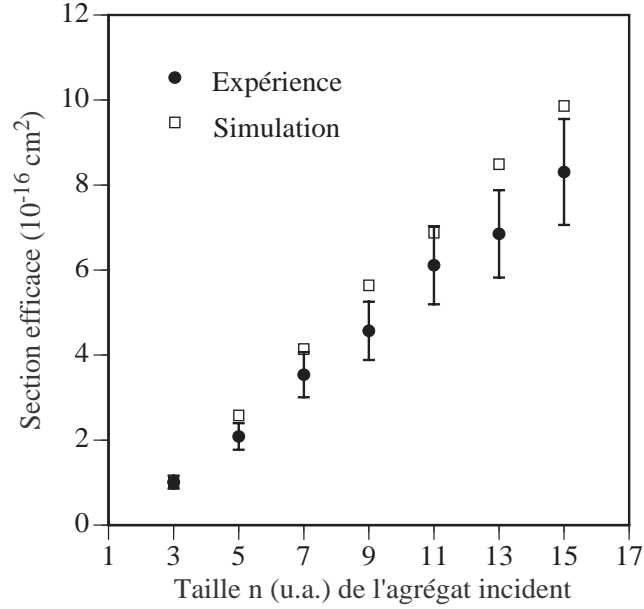


FIG. 4.10: Evolution de la somme des sections efficaces des canaux induits par une ionisation de l'agrégat avec la taille de l'agrégat incident.

Un tel comportement avait déjà été signalé dans le cadre de l'étude de la section efficace totale de destruction (cf 4-2-2). Nous avons alors suggéré que cette différence était due à une surestimation des valeurs des sections efficaces de  $H_2$  utilisées (molécule dans l'agrégat considérée comme "froide"). Cependant, si on se base sur cette hypothèse, la sous-estimation du modèle vis-à-vis de la multiionisation serait alors accentuée (Figure 4.5) et l'accord observé avec la section efficace totale de destruction ne serait plus vérifié.

Il faut trouver une autre interprétation pour expliquer cette différence. On pourrait envisager un processus d'ionisation indirecte (c'est-à-dire non induit par une interaction avec l'atome cible). A la suite de l'ionisation d'une molécule, l'électron éjecté pourrait avoir suffisamment d'énergie pour ioniser à son tour d'autres constituants de l'agrégat. Un tel processus provoquerait une baisse de la section efficace de simple ionisation (par rapport au canal de simple ionisation "directe") tout en renforçant celles de multiionisation (par rapport aux canaux de multiionisation "directe").

### 4.2.7 Nombre de collisions atome-molécule au sein de l'agrégat

L'hypothèse d'interaction de l'atome cible sur les molécules de l'agrégat lors de l'étape de collision rend bien compte des dépendances avec la taille du système des différents canaux présentés précédemment. Nous trouvons notamment que les sections efficaces des différents canaux, lorsque le coeur  $H_3^+$  n'est pas soumis à une interaction, augmentent avec la taille de l'agrégat. Mais une question demeure : combien de molécules de l'agrégat peuvent interagir directement avec l'atome d'hélium au cours de la collision ? Pour répondre à cette question nous allons considérer dans la simulation l'ensemble des réactions.

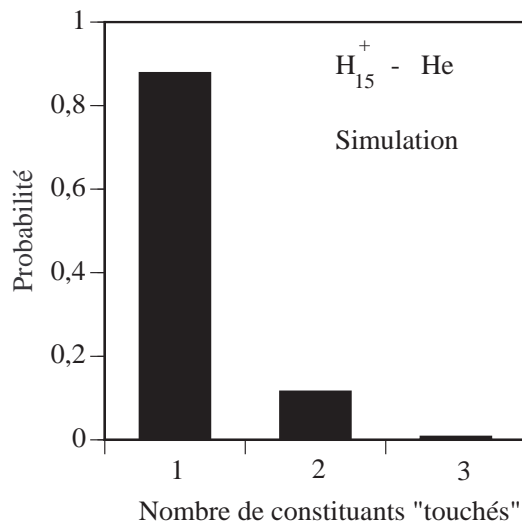


FIG. 4.11: Probabilité de toucher  $i$  entités moléculaires de l'agrégat : résultats de la simulation  $H_{15}^+ - He$

Dans le cas de l'agrégat  $H_{15}^+$  ( $H_3^+(H_2)_6$ ), la probabilité pour que l'atome d'hélium interagisse avec un certain nombre de constituants de l'agrégat est reportée sur la Figure 4.11. Il apparaît que l'interaction avec un seul constituant de l'agrégat est de loin le canal le plus probable (85%) bien que le système soit constitué de 7 entités moléculaires dans un volume restreint de l'ordre de  $8 \text{ \AA}^3$ . On peut noter que la probabilité de "toucher" 3 entités moléculaires (maximum de collisions dans le cas de l'agrégat  $H_{15}^+$ ) est très faible, ce qui montre que dans la majorité des collisions l'atome cible interagit avec une seule molécule du système.

## 4.3 Deuxième étape : la relaxation de l'agrégat excité

### 4.3.1 Problématique

A l'issue de la première étape (collision), un certain nombre de constituants de l'agrégat sont dans un état excité. Dans toute la suite de ce chapitre, on appellera état excité, des états vibrationnels ou électroniques autre que l'état fondamental. On inclut dans cette dénomination également les états résultant de la simple ou de la double ionisation. Les interactions intermoléculaires ion-dipôle et dipôle-dipôle qui assurent la cohésion de l'agrégat sont alors profondément modifiées : l'agrégat devient instable et se fragmente. L'objet de cette partie est d'étudier les caractéristiques de cette deuxième étape de la fragmentation, c'est-à-dire la relaxation de l'agrégat excité. Une des manières d'analyser cette étape consiste à étudier la taille de l'agrégat résiduel des canaux de fragmentation.

Plus précisément, nous ne considérerons que les cas où ce ne sont que des molécules  $H_2$  de l'agrégat qui sont excitées, l'excitation pouvant aller jusqu'à l'ionisation (voire la double ionisation) de la molécule. En d'autres termes, on ne s'intéresse qu'aux événements pour lesquels un agrégat résiduel ou au moins un ion  $H_3^+$  est détecté. Il apparaît que les interactions entre les différents constituants moléculaires de l'agrégat dépendent alors très fortement de l'état d'excitation de la molécule de dihydrogène après la collision : le plus gros fragment chargé à l'issue de la fragmentation peut être tout aussi bien un agrégat résiduel de grande taille que le coeur ionique  $H_3^+$ .

Dans le cas où, à la suite de l'étape de collision, l'état de charge final de l'agrégat est plus grand que un (ionisation ou multiionisation), la répulsion coulombienne entre les différents ions dans l'agrégat conduit à la fragmentation du système. Par ailleurs, certains ions peuvent être amenés à interagir avec d'autres constituants de l'agrégat conduisant à de la réactivité intra-agrégat. La détection d'ions moléculaires  $H_3^+$  ne préexistant pas dans l'agrégat en est un exemple [7]. Il apparaît que l'agrégat perd également des molécules de dihydrogène, aussi l'agrégat résiduel peut être de petite taille alors qu'une seule molécule  $H_2$  de l'agrégat a été ionisée.

Dans le cas où, à la suite de l'étape de collision, l'état de charge final de l'agrégat est le même que celui de l'agrégat incident, il apparaît que l'agrégat se fragmente préférentiellement selon deux canaux : soit le système perd l'ensemble de ses molécules, (le plus gros fragment détecté est alors l'ion moléculaire  $H_3^+$ ), soit il relaxe en ne perdant qu'une seule molécule (on observe un agrégat résiduel  $H_3^+(H_2)_{m-1}$ ).

### 4.3.2 Relaxation après ionisation de l'agrégat

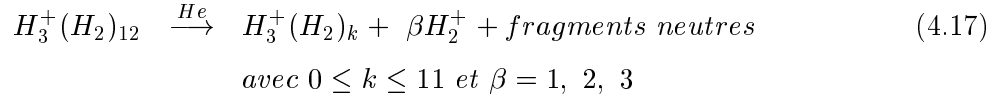
Nous considérons maintenant les événements de fragmentation résultant de l'ionisation d'au moins une molécule  $H_2$  de l'agrégat. Les interactions coulombiennes entre ions vont induire une répulsion de ces entités chargées entraînant la fragmentation de l'agrégat. Cette fragmenta-

tion est associée à la perte de une, ou plusieurs molécules de dihydrogène de l'agrégat en plus de la répulsion des entités chargés. Nous allons étudier la dépendance de ces processus de perte avec la nature de l'état d'excitation des molécules ayant subi une interaction lors de l'étape de collision.

#### 4.3.2.a Ionisation de molécules de $H_2$ en $H_2^+$

\* *Dépendance de la taille de l'agrégat résiduel avec le nombre de molécules ionisées*

Dans cette partie nous nous intéressons aux événements de fragmentation suivants :



Nous allons nous attacher à étudier la dépendance, avec le nombre  $\beta$  de molécules ionisées, de la perte de molécules de dihydrogène au sein de l'agrégat excité (en considérant le nombre  $k$  de molécules  $H_2$  subsistant dans l'agrégat résiduel). Comme exemple, nous prendrons l'agrégat incident  $H_{27}^+$  constitué de 12 molécules de dihydrogène solvatant l'ion moléculaire  $H_3^+$ . En annexe nous présentons les résultats correspondant aux agrégats  $H_{11}^+$ ,  $H_{19}^+$  et  $H_{31}^+$ .

L'évolution des sections efficaces des différents canaux de fragmentation en fonction de  $k$  est reportée dans la Figure 4.12 en considérant successivement la présence de un, de deux ou de trois ions moléculaires  $H_2^+$  ( $\beta=1,2,3$ ). Notons que pour ces trois types de canaux, le nombre d'événements diminue rapidement quand le nombre d'ions moléculaires dans l'événement augmente. Dans le jeu de données utilisé, 5337 événements correspondent à des canaux de fragmentation avec production d'un seul ion moléculaire  $H_2^+$ , tandis que 1079 et 164 événements sont associés à des canaux avec production respectivement de deux et de trois ions moléculaires.

Sur la Figure 4.12a) on peut remarquer que la section efficace de production d'un agrégat  $H_3^+(H_2)_{11}$  après ionisation d'une molécule d'hydrogène n'est pas nulle. Par conséquent les corrélations électroniques entre les constituants de l'agrégat (interactions intermoléculaires) peuvent ne pas être affectées par la présence d'une charge supplémentaire. Cependant, ce cas de figure reste minoritaire. On observe qu'après ionisation d'une molécule de  $H_2$  en  $H_2^+$ , l'agrégat résiduel est généralement constitué de moins de  $k=7$  molécules de  $H_2$ . Ainsi, l'agrégat perd, en plus de la molécule ionisée, au moins 4 molécules de  $H_2$  supplémentaires. On peut observer toutefois de manière non négligeable des agrégats constitués encore de 6 à 7 entités moléculaires, aussi les corrélations électroniques ne sont pas systématiquement affectées.

La taille des agrégats résiduels à l'issue de l'ionisation de deux ou trois molécules est beaucoup plus faible comme le montrent les Figures 4.12 b) et c). Notons qu'il n'y a pas de

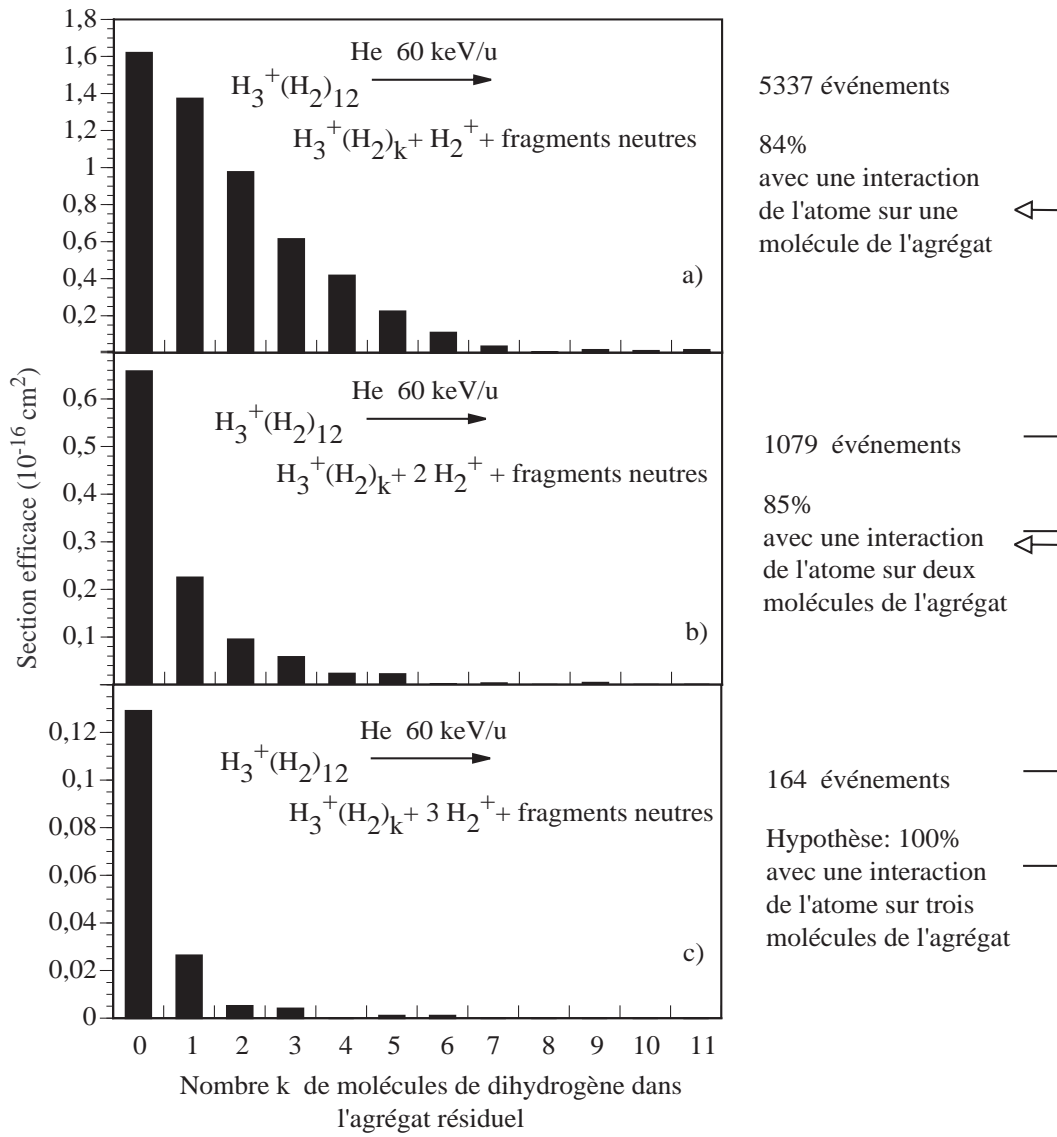


FIG. 4.12: Sections efficaces des différents canaux de fragmentation avec production de a) un, b) deux, c) trois ions moléculaires  $\text{H}_2^+$

système avec plus de 6 entités moléculaires. En outre la section efficace des canaux correspondant diminue plus fortement avec le nombre de molécules constituant l'agrégat résiduel. A partir de ces observations, on peut penser que les corrélations électroniques entre molécules sont d'autant plus fortement perturbées que le nombre de charge au sein du système est important.

Ce qui a de surprenant dans ces résultats, c'est la présence dans le spectre de fragmentation, d'un nombre important d'agrégats de taille intermédiaire. En effet, compte tenu de la quantité d'énergie déposée dans le système qui est de deux ordres de grandeur plus importante que l'énergie associée à une interaction ion-dipôle ou dipôle-dipôle ( $\sim 0.1 \text{ eV}$ ), on pourrait

s'attendre à la fragmentation totale de l'agrégat en  $H_3^+$  et  $H_2$ . Il est clair d'après ces résultats que le dépôt d'énergie n'est pas suffisant pour perdre l'ensemble des corrélations électroniques du système et affecter l'ensemble des interactions intermoléculaires ion-dipôle ou dipôle-dipôle.

Le nombre d'ions moléculaires  $H_2^+$  détectés dans un événement nous renseigne sur le nombre de molécules ionisées après l'étape de collision. Ce n'est pas nécessairement le nombre de molécules "touchées" par l'atome d'hélium au cours de la collision. En effet, il est possible que pendant cette première étape, des molécules aient été excitées dans des états électroniques sans qu'il ait eu d'ionisation, par exemple dans des états dissociatifs donnant deux atomes d'hydrogène. A partir des mesures des sections efficaces des processus intervenant dans la collision d'une molécule de  $H_2$  sur un atome d'hélium (§ 3.4.3), nous allons déterminer la proportion d'événements correspondant aux canaux (4.17) pour lesquels des excitations pourraient conduire à la dissociation sans ionisation d'autres molécules.

Appelons  $P_{2H}$  la probabilité d'une excitation dans un état dissociatif de la molécule de dihydrogène en deux atomes d'hydrogène lors d'une collision à 60 keV/u avec un atome d'hélium. Designons par  $P_{H_2^+}$  la probabilité d'une ionisation en  $H_2^+$  lors d'une collision de même nature. Les mesures des sections efficaces de ces deux canaux présentées dans le chapitre précédent (Tableau 3.4) montrent que  $P_{H_2^+} = 3P_{2H}$ . On peut supposer, sur la base des résultats donnés par la simulation, qu'au maximum trois molécules de l'agrégat peuvent interagir avec l'atome d'hélium au cours de la collision. Dans les canaux de fragmentation (4.17) avec 2 ions  $H_2^+$  ( $\beta=2$ ), on peut estimer à partir de critères probabilistes le nombre d'événements  $N$  pour lesquels il y a eu en plus un processus d'excitation électronique dans un état dissociatif d'une troisième molécule de dihydrogène. Sachant, que 164 événements ont donné lieu à l'ionisation simple de trois molécules de dihydrogène en  $H_2^+$ , le nombre d'événements correspondant à l'ionisation simple de deux molécules et l'excitation d'une troisième est égale à :

$$N = 164 * 3 \frac{P_{2H}}{P_{H_2^+}} \quad (4.18)$$

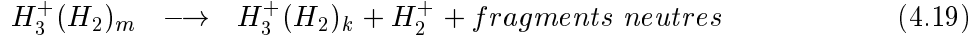
soit 164 événements de triple interaction qui sont comptés parmi les 1079 événements ayant donné 2 ions  $H_2^+$ . Par conséquent on peut considérer que les événements représentés dans la Figure 4.12b) résultent à 85% de l'interaction de l'atome d'hélium avec deux molécules de dihydrogène lors de la collision. Par la même procédure, on estime que les événements représentés dans la Figure 4.12a) résultent à 84% d'une interaction avec une seule molécule de dihydrogène de l'agrégat.

*\* Dépendance de la taille de l'agrégat résiduel avec la taille de l'agrégat incident*

Les observations précédentes montrent la présence non négligeable d'agrégats de taille intermédiaire lorsque le système présente, à l'issue de la collision, un état de charge égal à deux

unités (un seul ion  $H_2^+$  formé). Cette étude a été réalisée pour des agrégats de taille  $H_{27}^+$ . Nous regardons maintenant ce qu'il en est pour les autres agrégats.

Nous ne considérerons que les canaux conduisant à la production d'un seul ion moléculaire  $H_2^+$  :



Nous avons vu précédemment dans le cas d'une collision de l'agrégat  $H_3^+(H_2)_{12}$  sur un atome d'hélium que ces canaux résultent en grande partie (environ 80% des événements) de l'interaction entre l'atome d'hélium et une seule molécule de dihydrogène de l'agrégat. Une étude équivalente pour les autres agrégats donne des résultats similaires.

Dans cette étude nous avons choisi comme paramètre, non plus la section efficace mais la probabilité de détecter un agrégat  $H_3^+(H_2)_k$  donné dans l'ensemble des canaux correspondant à la réaction (4.19). Les résultats sont rassemblés dans la Figure 4.13 où l'on peut observer l'évolution des probabilités de détecter  $H_3^+(H_2)_k$  avec  $k=0,1,2,3$  en fonction de la taille de l'agrégat incident.

L'évolution de ces probabilités avec la taille de l'agrégat incident dépend fortement du nombre  $k$  de molécules de dihydrogène liées à l'ion  $H_3^+$  à l'issue de la fragmentation. Ainsi, la probabilité de détecter l'ion moléculaire  $H_3^+$  "nu" ( $k=0$ ) présente une décroissance monotone avec la taille de l'agrégat incident. La probabilité de détecter l'agrégat  $H_5^+$  ( $k=1$ ) présente un maximum pour l'agrégat incident de taille égale à 19 unités atomiques ( $m=8$ ). De même, un maximum est observé pour la probabilité de détecter  $H_7^+$  ( $k=2$ ) pour des agrégats incidents de plus grande taille ( $m=12$ ). Enfin dans le cas de l'agrégat résiduel  $H_9^+$  ( $k=3$ ), il apparaît que la probabilité de détection d'un tel système augmente avec la taille de l'agrégat incident dans la gamme en taille étudiée.

Il apparaît que l'ionisation simple d'une molécule  $H_2$  induit une profonde modification des corrélations électroniques des différentes molécules du système. Cela se traduit par la perte d'un grand nombre de molécules de l'agrégat pouvant aller jusqu'à la perte de toutes les molécules ( $k=0$ ). Cependant, la perte de l'ensemble des molécules à la suite de l'ionisation d'une molécule en  $H_2^+$  est loin d'être systématique pour les agrégats incidents de grande taille. Ceci suggère que les perturbations induites par l'ion moléculaire  $H_2^+$  sur les liaisons moléculaires ne sont pas de grande portée et ne sont pas toujours ressenties par l'ensemble du système.

#### 4.3.2.b Ionisation dissociative d'une molécule de $H_2$ en $H^+ + H$

Si on se reporte à la Figure 4.12, on constate que les corrélations électroniques (interactions intermoléculaires) sont d'autant plus perturbées que le nombre de molécules de  $H_2$  ionisées est important (l'agrégat résiduel est de taille de plus en plus petite). On cherche maintenant à

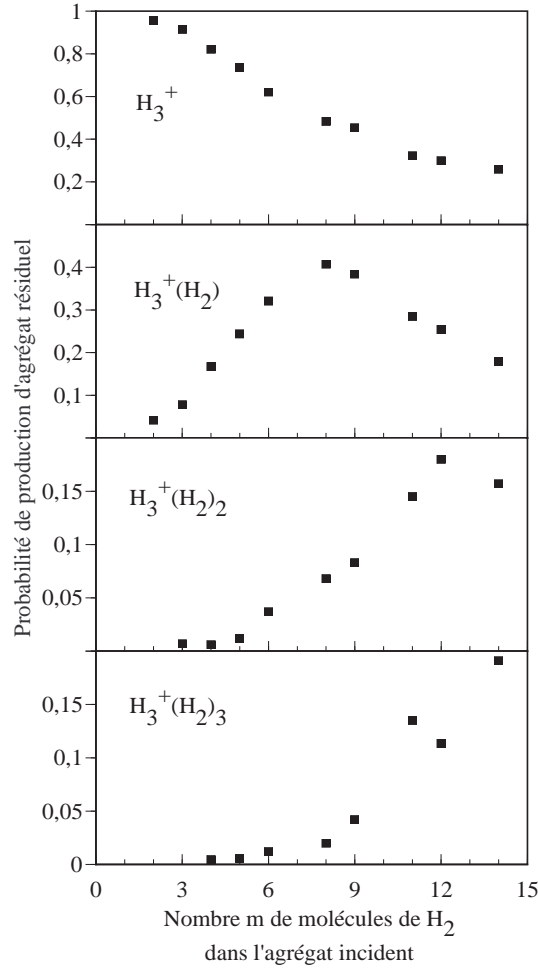
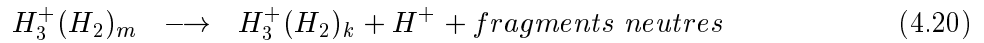


FIG. 4.13: Evolution des probabilités de production de l'agrégat résiduel  $H_3^+(H_2)_k$  ( $k=0,1,2,3$ ), avec le nombre  $m$  de molécules de dihydrogène de l'agrégat incident  $H_3^+(H_2)_m$ , après ionisation d'une seule molécule de dihydrogène de l'agrégat incident en  $H_2^+$  (réactions (4.19)).

déterminer dans quelle mesure la perte de molécules dépend de l'état d'excitation de la molécule. Ainsi, pour un même état de charge, nous nous intéressons au devenir de l'agrégat lorsque l'interaction entre l'atome et une molécule de dihydrogène de l'agrégat entraîne une ionisation dissociative de la molécule de  $H_2$  en  $H^+ + H$ . Les canaux de fragmentation qui en résultent sont de la forme :



La Figure 4.14a) montre la dépendance des sections efficaces de ces canaux avec la taille  $k$  (nombre de molécules de dihydrogène) de l'agrégat pour la fragmentation de  $H_{27}^+$  induite par une collision avec un atome d'hélium à 60 keV/u. Pour ce système, avec un état de charge égal à deux unités, on observe une nette prédominance de l'ion moléculaire  $H_3^+$  ( $k=0$ ) à l'issue



de la fragmentation. On observe cependant une quantité non négligeable d'agrégats de taille comprise entre 5 et 17 unités atomiques (jusqu'à 7 molécules dans l'agrégat résiduel). Enfin, il est également possible de détecter des agrégats de plus grande taille bien que dans ce dernier cas ils soient minoritaires par rapport à ceux de l'ensemble des canaux.

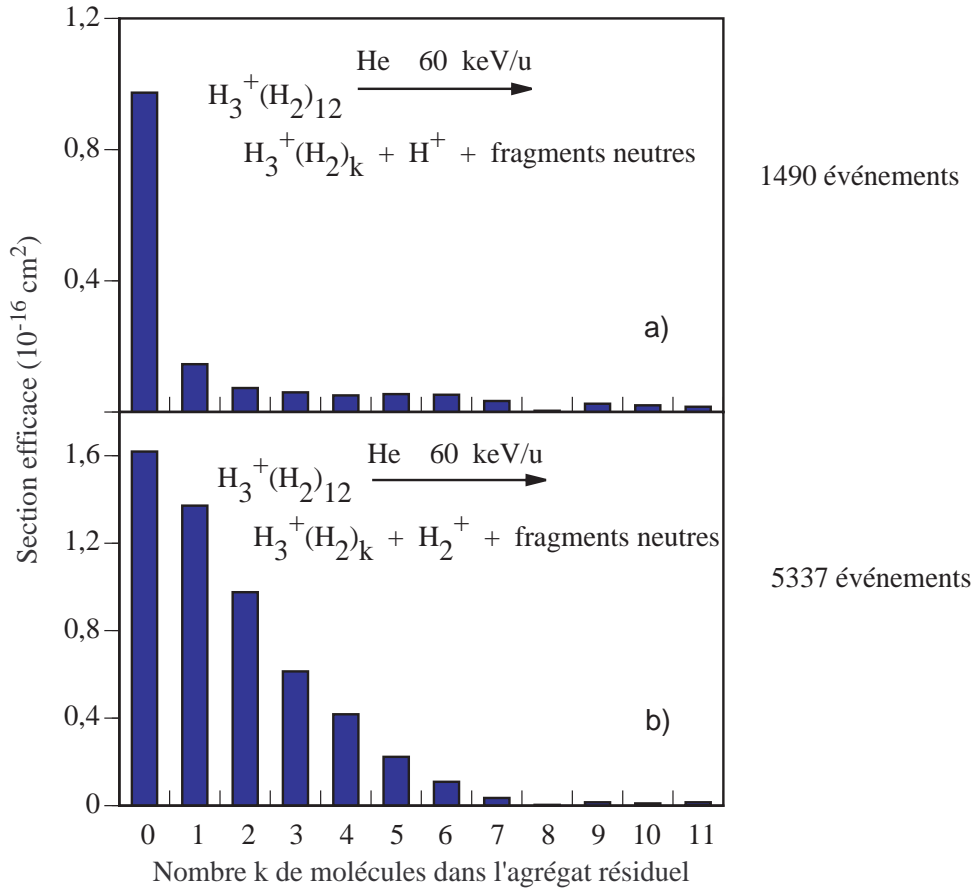


FIG. 4.14: Sections efficaces des différents canaux de fragmentation : a) production d'un proton, b) production d'un ion moléculaire  $H_2^+$ .

A titre comparatif, nous avons également représenté dans la Figure 4.14 b) les canaux de fragmentation résultant de l'ionisation d'une molécule  $H_2$  pour la même taille d'agrégat incident. Les agrégats de taille intermédiaire (5 à 15 unités atomiques) sont plus souvent détectés à l'issue de l'ionisation d'une seule molécule en  $H_2^+$  dans l'état non dissociatif  $H_2^+$ . Ces deux distributions (Fig.4.14 a) et b)), qui correspondent pourtant à un même état de charge du système, sont sensiblement différentes.

De ces observations, on en déduit que les modifications des corrélations électroniques ne dépendent pas seulement de l'état de charge du système, mais aussi de l'état d'excitation de

la molécule (différences des Fig 4.14 a) et b)).

L'ionisation dissociative d'une molécule de dihydrogène induit plus de perturbations des corrélations électroniques qu'une ionisation non dissociative (moins d'agrégats résiduels de grosse taille). L'importance de la perte de molécules est plutôt du même ordre que celle observée pour une ionisation en  $H_2^+$  de deux molécules de l'agrégat (Figure 4.12 b)). Il semblerait donc que l'atome d'hydrogène provenant de l'ionisation dissociative joue un rôle essentiel dans les processus de perte des corrélations électroniques (perte d'interaction moléculaire ion-dipôle ou dipôle-dipôle) au même titre qu'un proton, ou qu'un ion moléculaire  $H_2^+$ .

#### 4.3.2.c Relaxation résultant de la réactivité intra-agrégat

L'observation de plusieurs ions moléculaires  $H_3^+$  résultant de la collision à haute vitesse d'un agrégat d'hydrogène et d'un atome d'hélium a été mise en évidence par le groupe Interactions Particule-Matière [7]. Cette production d'entités moléculaires qui ne préexistent pas au sein de l'agrégat résulte d'une réactivité entre les constituants de l'agrégat excité : on parle alors de réactivité intra-agrégat. Ce type de réactivité a été mis initialement en évidence lors de la fragmentation d'agrégats moléculaires induite par collision électronique [44] ou par excitation photonique [45]. C'est la première fois qu'elle est observée à l'issue de collisions avec un atome. Signalons qu'elle vient d'être aussi mise en évidence pour des collisions à basse vitesse d'agrégats sur des surfaces [46].

##### *\* Production de plusieurs ions moléculaires $H_3^+$*

La production d'ions moléculaires  $H_3^+$  peut apparaître dans deux types de canaux. En premier, dans des canaux où l'agrégat excité a perdu toutes les molécules  $H_2$ , on détecte alors plusieurs ions moléculaires  $H_3^+$ . En second, dans des canaux où un agrégat de taille intermédiaire subsiste à l'issue de la fragmentation : la détection de un ou plusieurs ions  $H_3^+$  en coïncidence avec l'agrégat résiduel signe de façon indiscutable la réactivité intra-agrégat.

Les sections efficaces de production de un, deux ou trois ions moléculaires  $H_3^+$  lors de la collision atomique à haute vitesse de l'agrégat  $H_{27}^+$  sont représentées dans la Figure 4.15. Dans le formalisme développé au début de ce chapitre (relation 4.1), il s'agit de la somme des sections efficaces des canaux de fragmentation pour lesquels  $\alpha$  est respectivement égal à 1, 2 et 3.

La section efficace de production d'un ion moléculaire  $H_3^+$  est égale à  $8.6 \pm 1.2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  pour l'agrégat incident  $H_{27}^+$ . La section efficace de destruction de cet agrégat étant de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ , il apparaît que près de 35% des événements de fragmentation de  $H_{27}^+$  présentent au moins un processus de réactivité intra-agrégat. Ce mécanisme de relaxation des noyaux de l'agrégat excité est loin d'être marginal et nécessite une étude plus approfondie.

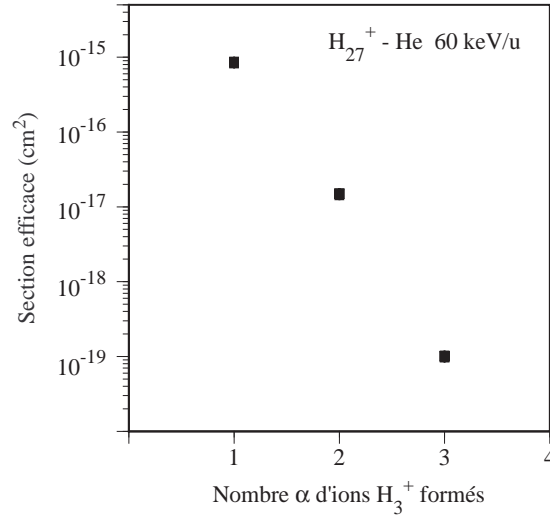


FIG. 4.15: Sections efficaces de production d'ions  $H_3^+$  résultant de la collision avec un atome d'hélium à haute vitesse d'agrégats d'hydrogène  $H_{27}^+$ .

La somme de ces sections efficaces est reportée dans la Figure 4.16 en fonction de la taille de l'agrégat incident. La section efficace totale de production des ions moléculaires  $H_3^+$  augmente avec la taille de l'agrégat incident : le nombre de "réactifs" susceptibles de donner lieu à cet ion moléculaire augmente avec la taille du système. Ce comportement est qualitativement comparable à celui observé pour les sections efficaces de l'ionisation d'un constituant de l'agrégat. Cette analogie conduit à penser que l'ensemble des molécules de dihydrogène de l'agrégat sont concernées par cette réactivité intra-agrégat.

*\* Réactivité entre constituants de l'agrégat multichargé*

L'importance des événements donnant plusieurs ions moléculaires  $H_3^+$  après la dissociation d'un agrégat d'hydrogène multichargé pourrait être due à la grande réactivité intervenant entre un ion moléculaire  $H_2^+$  et une molécule de dihydrogène [47] selon la réaction :



Les réactions intervenant entre ces deux réactifs ont été étudiées pour des collisions à basse énergie entre faisceaux moléculaires. Il apparaît que les produits observés résultent de différents canaux dont l'importance relative dépend d'une part de l'énergie dans le centre de masse de la collision entre l'ion moléculaire  $H_2^+$  et la molécule de dihydrogène (énergie inférieure à 5 eV),

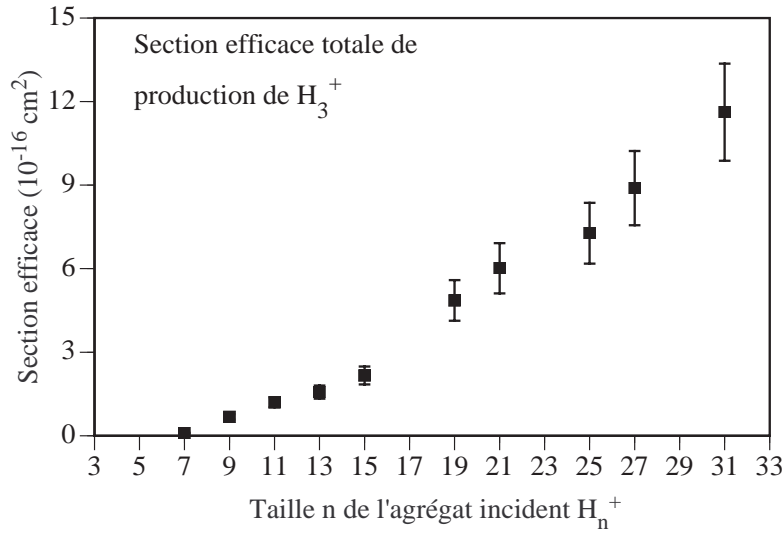
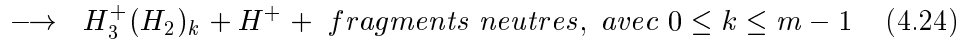
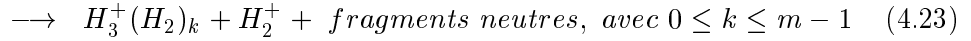
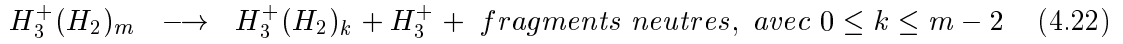


FIG. 4.16: Sections efficaces totales de production d'ions  $H_3^+$  résultant de la collision avec un atome à haute vitesse d'agrégats d'hydrogène  $H_n^+$ .

d'autre part, des états d'excitation vibrationnelle des différents réactifs. Ces études indiquent que la production de l'ion moléculaire  $H_3^+$  prédomine lorsque le paramètre d'impact entre les deux entités moléculaires  $H_2$  et  $H_2^+$  est inférieur à 4 Å. Cette distance est typiquement de l'ordre de grandeur de celles séparant les différents constituants de l'agrégat. Aussi une réaction entre un ion  $H_2^+$  (créé lors de l'étape de collision) et une molécule de dihydrogène pourrait être à l'origine de la production de ces ions moléculaires  $H_3^+$ .

Pour montrer la validité de cette hypothèse, nous allons nous intéresser aux canaux de fragmentation pour lesquels l'ionisation d'une seule molécule de dihydrogène de l'agrégat est réalisée dans la première étape de collision. Ils correspondent aux événements pour lesquels sont détectés deux entités chargées dont l'une au moins est un agrégat ou un ion moléculaire  $H_3^+$ . On rencontre ce type d'événement dans les canaux suivants :



Sur la Figure 4.17 sont reportées les sections efficaces de ces canaux pour les différentes tailles étudiées d'agrégats incidents. Il apparaît que l'évolution de ces sections efficaces avec la taille du système dépend fortement de la nature de l'ion détecté en coïncidence avec l'agrégat résiduel.

La section efficace de production d'un ion moléculaire  $H_3^+$  (réaction 4.22) augmente avec la taille du système. Cette évolution semble linéaire pour les petites tailles comprises entre  $m=2$  et  $m=6$ , ainsi que pour les plus grandes tailles entre  $m=8$  et  $m=14$ . Cependant, on peut remarquer un comportement particulier entre  $m=6$  et  $m=8$ .

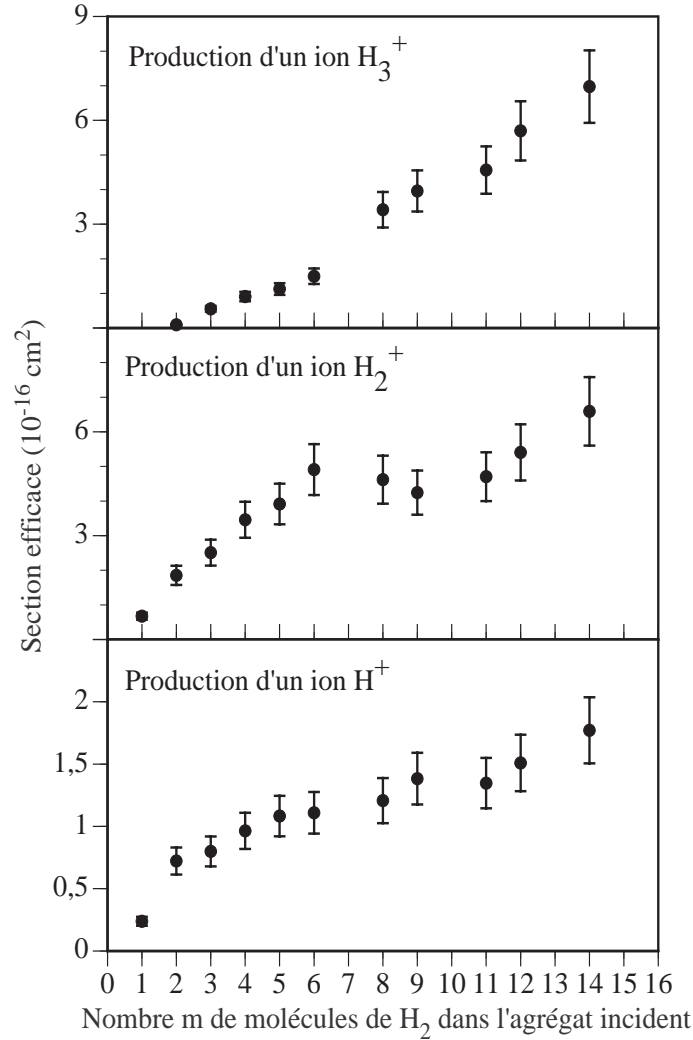


FIG. 4.17: Sections efficaces de production d'un ion  $H_3^+$  (réaction 4.22), d'un ion  $H_2^+$  (4.23) et d'un proton (4.24), en fonction du nombre  $m$  de molécules  $H_2$  de l'agrégat incident  $H_3^+(H_2)_m$

La section efficace de production de l'ion moléculaire  $H_2^+$  (réaction 4.23) est différente de celle observée précédemment. En effet, il ne s'agit plus d'une croissance monotone de la section efficace avec la taille de l'agrégat incident. On observe, en effet, une décroissance de cette grandeur pour des tailles d'agrégats incidents comprises entre  $m=6$  et  $m=9$ . Il s'avère que ce changement de comportement se situe pour la même gamme de taille que celle pour laquelle on note une discontinuité de la section efficace de production d'un ion moléculaire  $H_3^+$ .

L'évolution de la section efficace de production d'un proton (réaction 4.24) est encore différente des deux précédentes. En effet on observe, dans ce cas, une croissance monotone de la section efficace avec la taille du système sans singularité bien marquée de l'évolution sur l'ensemble de la gamme en taille des agrégats incidents.

Les corrélations observées entre l'évolution des canaux de production d'un ion  $H_3^+$  et celles des canaux de production d'un ion  $H_2^+$  indiquent l'existence d'une réaction impliquant l'ion moléculaire  $H_2^+$ . Cette réaction, qui peut être associée à l'équation (4.21), est à l'origine de l'ion moléculaire  $H_3^+$  dans les courbes de la Figure 4.17. Notons que la variation avec la taille de la section efficace de formation d'un proton semble indiquer que cet ion n'intervient pas dans la production de l'ion moléculaire  $H_3^+$ .

*\* Taille de l'agrégat résiduel à la suite d'une réaction intra-agrégat*

La réactivité intra-agrégat est un processus qui est loin d'être minoritaire lors de la fragmentation de l'agrégat ionisé ou multiionisé. il serait intéressant d'examiner si la relaxation de l'agrégat peut être affectée par un tel processus de réactivité. Pour étudier ce point particulier, il faut considérer les sections efficaces des canaux (4.22) et (4.23) qui sont reportées dans la Figure 4.18, et ce en fonction du nombre  $k$  de molécules  $H_2$  constituant l'agrégat résiduel à l'issue de la fragmentation de l'agrégat incident  $H_{27}^+$ .

Il apparaît que dans le cas de la production d'un ion  $H_3^+$  (canal 4.22), l'agrégat résiduel comporte peu de molécules. Par exemple, pour l'agrégat incident  $H_{27}^+$ , il n'a jamais été observé, en coïncidence avec un ion  $H_3^+$ , d'agrégats résiduels de taille supérieure à 15 unités atomiques (plus de 6 molécules de  $H_2$ ). De plus, la production d'agrégats résiduels est significative dès que la taille de l'agrégat résiduel est inférieure à 9 u.a. (soit moins de 3 molécules dans l'agrégat).

A titre de comparaison, nous avons aussi représenté dans la Figure 4.18 la distribution en taille associée à la production d'un ion moléculaire  $H_2^+$  (canal 4.23) à la suite d'une ionisation non dissociative en  $H_2^+$  d'une molécule de dihydrogène. Comme cela a déjà été présenté précédemment, un agrégat résiduel de plus grande taille peut être observé (toutes les tailles comprises entre  $k=0$  et  $k=11$  molécules avec cependant une prédominance de systèmes ayant moins de 6 molécules). Précédemment, nous en avons déduit qu'une charge supplémentaire dans l'agrégat perturbe les corrélations électroniques entre constituants, induisant ainsi la perte de molécules de  $H_2$ . Cependant, dans le cas d'une ionisation non dissociative en  $H_2^+$ , nous avons remarqué que cette perturbation n'est pas suffisante pour induire la perte systématique d'un très grand nombre de molécules.

Dans le cas de la production d'un ion  $H_3^+$ , on constate que, pour le même état de charge, l'agrégat excité perd plus de molécules de  $H_2$  (agrégat résiduel de plus petite taille). Qualitativement, ce résultat n'est pas surprenant, en effet, la réactivité intra-agrégat fait inter-

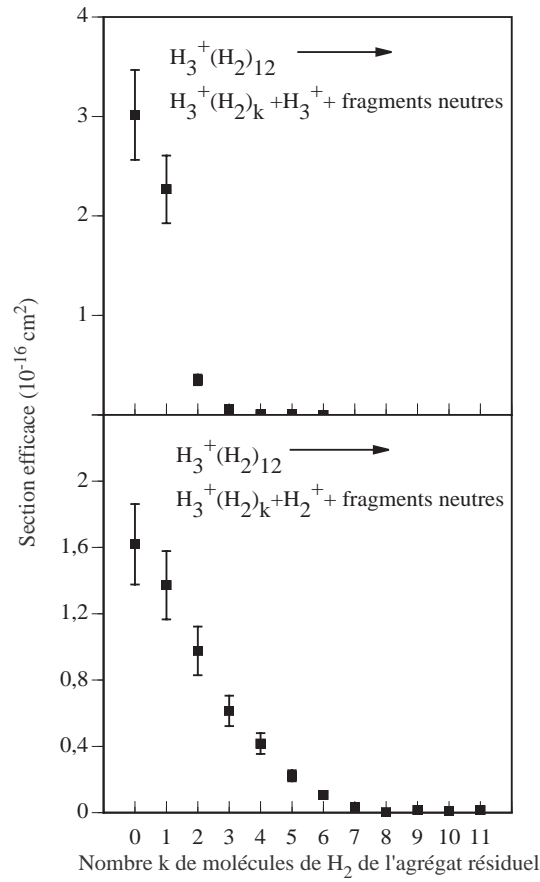


FIG. 4.18: Sections efficaces de production d'un ion  $H_3^+$  (canal 4.22), d'un ion  $H_2^+$  (canal 4.23), en fonction du nombre  $k$  de molécules  $H_2$  de l'agrégat résiduel  $H_3^+(H_2)_k$

venir une deuxième molécule de dihydrogène. Cependant, ce phénomène est quantitativement plus marqué que ce que l'on pourrait attendre. Les électrons éjectés ne peuvent être mis en cause, leur nombre étant le même dans les deux cas de figure. En revanche, ce comportement pourrait s'interpréter par la présence d'un atome d'hydrogène résultant de la réaction décrite par l'équation (4.21). Nous avons en effet constaté précédemment qu'un tel atome semble induire de fortes modifications dans les interactions intermoléculaires ion-dipôle et dipôle-dipôle, conduisant ainsi à la perte d'un grand nombre de molécules de dihydrogène (agrégats résiduels de très petite taille). Ainsi, ces observations complémentaires sur la relaxation d'un système ayant subi une réactivité intra-agrégat, semblent confirmer nos observations concernant l'influence très forte d'un atome d'hydrogène sur la relaxation de l'agrégat excité.

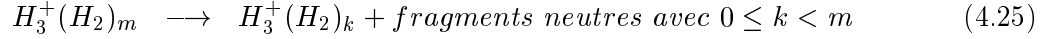
Dans le cadre de la fragmentation de ces systèmes ( $H_5^+$  à  $H_{31}^+$ ), il n'a jamais été observé deux agrégats en coïncidence. Cependant, la détection de plusieurs ions moléculaires  $H_3^+$  laisse penser que cela pourrait être le cas pour des agrégats d'hydrogène chargés incidents de plus grande

taille. Malheureusement, nous sommes actuellement incapable d'estimer la taille de l'agrégat incident à partir de laquelle ce type de processus peut apparaître.

### 4.3.3 Relaxation de l'agrégat après excitation sans ionisation

#### 4.3.3.a Distribution en taille des agrégats résiduels

Nous allons maintenant nous intéresser à la relaxation de l'agrégat après excitation sans ionisation. Sur la Figure 4.19 sont reportées les sections efficaces des différents canaux (perte de 1, 2, 3 .. molécules) pour toutes les tailles d'agrégats incidents étudiés. Ce diagramme en 3 dimensions représente, en fonction de  $m$  et de  $k$ , les sections efficaces des réactions de dissociation de l'agrégat :



Il apparaît que pour chaque taille  $m$  des agrégats incidents, les réactions (4.25) avec  $1 \leq k < m-1$  ont des sections efficaces plus faibles que celles des réactions correspondant à la perte d'une seule molécule ( $k=m-1$ ) ou de la perte de l'ensemble des molécules ( $k=0$ ).

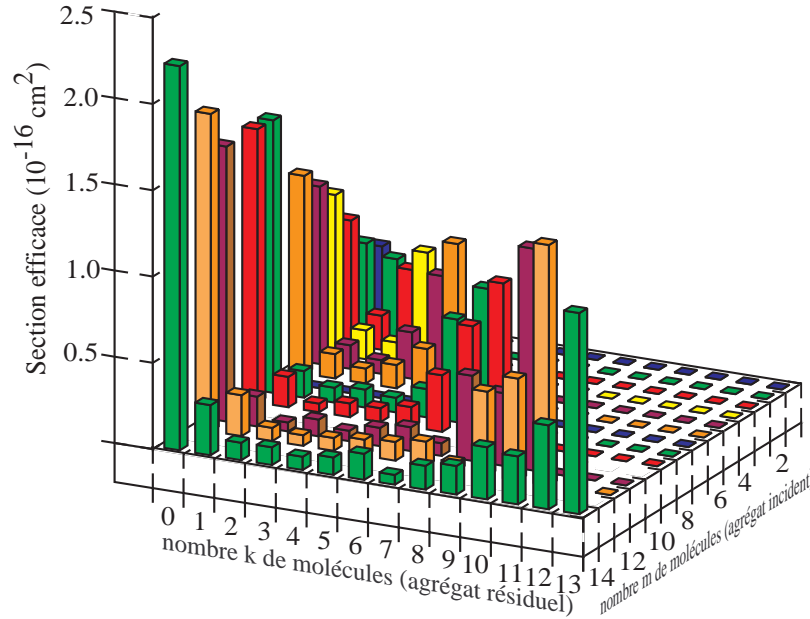


FIG. 4.19: Diagramme à 3 dimensions des sections efficaces des canaux  $H_3^+(H_2)_m \longrightarrow H_3^+(H_2)_k + \text{fragments neutres}$  ( $1 \leq m \leq 14$ ;  $0 \leq k \leq m-1$ ) en fonction de  $m$  et  $k$  [48]

Ainsi, pour des agrégats incidents de taille fixée, la distribution en taille des agrégats

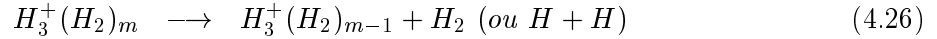


résiduels présente la caractéristique suivante : les agrégats respectivement de petite taille ( $k < 2$ ) et de grande taille ( $k > m-4$ ) sont majoritaires tandis que les agrégats de taille intermédiaire sont peu observés. Cela donne lieu, pour les événements de dissociation de l'agrégat correspondant à un  $m$  donné, à une distribution en taille de forme bimodale.

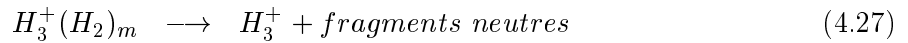
Rappelons qu'une telle distribution en taille a été observée lorsque l'on a considéré l'ensemble des événements de fragmentation sans faire de distinction (voir Figure 4.2). L'étude de la relaxation de l'agrégat ionisé a montré que la distribution en taille des agrégats résiduels ne présentait jamais une telle structure (les agrégats de grande taille ne sont jamais majoritaires). Les événements de dissociation de l'agrégat (sans dissociation du coeur ionique) contribuent donc majoritairement à la partie droite (agrégats résiduels de grande taille) de la structure bimodale de la distribution en taille donnée dans la Figure 4.2.

Des observations précédentes, on en déduit que l'excitation sans ionisation conduit, parmi les canaux de fragmentation les plus importants, aux deux canaux suivants [48] :

- d'une part, le canal correspondant à la perte d'une molécule  $H_2$  conduisant au fragment chargé  $H_3^+(H_2)_{m-1}$  :



- d'autre part, le canal correspondant à l'observation du coeur ionique  $H_3^+$  de l'agrégat avec des fragments neutres :



Sur la Figure 4.20 sont reportées les sections efficaces de ces deux canaux en fonction du nombre  $m$  de  $H_2$  dans l'agrégat incident. On peut remarquer que la section efficace augmente dans les deux cas avec la taille de l'agrégat incident. Les résultats de la Figure 4.20 font ressortir un point essentiel. L'augmentation avec la taille de la section efficace de perte de toutes les molécules montre que ce processus n'est pas seulement dû à une excitation directe du coeur ionique de l'agrégat au cours de la collision comme on pourrait l'envisager en premier lieu. Si tel était le cas, on observerait une section efficace indépendante de la taille du système dans la gamme considérée comme cela a été observé pour les processus de capture ou de dissociation du coeur ionique.

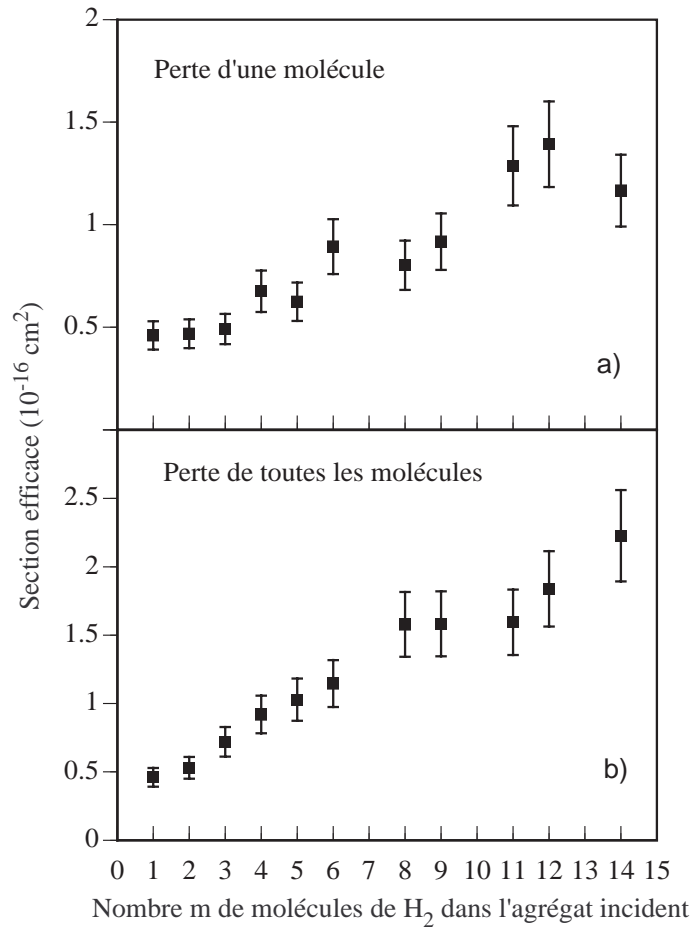


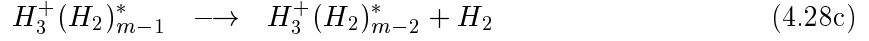
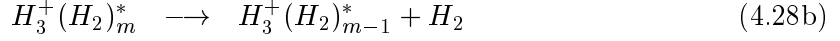
FIG. 4.20: Sections efficaces de différents canaux de dissociation en fonction du nombre  $m$  de molécules dans l'agrégat incident : a)  $\text{H}_3^+(\text{H}_2)_m \longrightarrow \text{H}_3^+(\text{H}_2)_{m-1} + \text{H}_2$  (ou  $\text{H}+\text{H}$ ) et b)  $\text{H}_3^+(\text{H}_2)_m \longrightarrow \text{H}_3^+ + \text{fragments neutres}$

#### 4.3.3.b Différents mécanismes de dissociation de l'agrégat excité

##### \* *Perte de quelques molécules*

La décroissance des sections efficaces de perte de une, deux, trois molécules (voir par exemple les sections efficaces de  $k=13, 12, 11$  pour  $m=14$  dans la Figure 4.19) est similaire à celle observée par A. Van Lumig et J. Reuss [10] pour la dissociation d'agrégats d'hydrogène  $\text{H}_n^+$  induite par collision avec un atome à basse énergie incidente. Ce comportement est analogue à celui observé pour un système subissant une évaporation, processus dans lequel l'excitation primaire induite par collision de l'agrégat avec l'atome est suivie d'un transfert d'énergie qui se répartit sur plusieurs constituants de l'agrégat. Dans le cadre d'une description de la perte de une, deux ou trois molécules de l'agrégat en terme d'évaporation, on pourrait donc envisager les

canaux de dissociation suivants :



*etc...*

L'augmentation de la section efficace de la perte d'une molécule avec la taille de l'agrégat incident (à la même vitesse relative de collision) montre que le nombre de molécules qui pourraient être concernées par l'excitation primaire augmente avec la taille de l'agrégat incident. Dans le cas de collisions à basse énergie incidente, l'excitation primaire consisterait essentiellement en un transfert de quantité de mouvement ou en une excitation vibrationnelle [34]. Dans le cadre de notre étude (énergie incidente de 60 keV/u), des excitations électroniques de la molécule  $H_2$  dans des états non dissociatifs (par exemple des états  $B^1\Sigma_u^+$  ou  $C^1\Pi_u$ ) sont également à envisager. Cependant, les transferts de quantité de mouvement sont des interactions tout à fait négligeables devant les excitations vibrationnelles et électroniques.

Cette description en terme d'évaporation est proposée à la suite de l'observation de la forme caractéristique de la distribution en taille des plus gros agrégats résiduels. Pour valider cette description il faudrait pouvoir disposer de plusieurs fenêtres temporelles d'observation du système. L'étude de l'évolution de la distribution en taille de l'agrégat résiduel au cours du temps pourrait donner des informations essentielles quant au caractère séquentiel ou non de la perte des molécules.

#### \* *Perte de l'ensemble des molécules*

Il est clair que la forte section efficace observée pour les canaux (4.27) ne permet pas d'interpréter ces réactions par un processus de type évaporation (dans ce cas, la perte de toutes les molécules devrait être un canal minoritaire). La dépendance de la section efficace avec la taille de l'agrégat incident (Figure 4.20 b)) ne permet pas non plus d'interpréter ce canal par une excitation du coeur ionique  $H_3^+$  de l'agrégat. Une collision entre l'atome d'hélium et plusieurs molécules de l'agrégat pourrait être envisagée. Cependant, les résultats de la simulation montrent qu'il est très peu probable d'avoir une interaction entre l'atome d'hélium et plusieurs molécules lors de la collision.

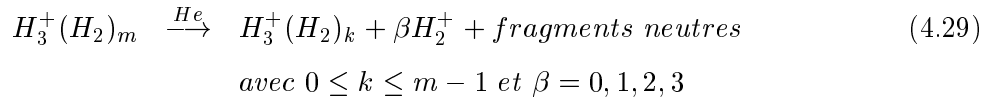
On pourrait également envisager que la perte de toutes les molécules soit induite par une interaction de l'atome d'hélium avec une molécule plus proche du coeur ionique de l'agrégat. Ceci pourrait entraîner une désexcitation du système par un phénomène analogue à l'effet Auger en physique atomique. Cependant, en examinant les Figures 4.19 et 4.20 b), on remarque que

l'excitation de la molécule la plus externe peut également induire la perte de toutes les molécules. En effet la section efficace de perte de toutes les molécules par l'agrégat  $H_3^+(H_2)_4$  ( $m=4$ ,  $k=0$ ) est plus grande que celle de perte de toutes les molécules par l'agrégat incident  $H_3^+(H_2)_3$  ( $m=3$ ,  $k=0$ ). Or, les résultats des calculs ab initio montrent que l'agrégat  $H_3^+(H_2)_4$  a la même géométrie que l'agrégat à couche fermée  $H_3^+(H_2)_3$ , avec une molécule de dihydrogène supplémentaire. L'observation précédente montre donc que l'excitation de la molécule externe contribue également à la perte de toutes les molécules de l'agrégat. Si cela n'était pas le cas, la section efficace de perte de toutes les molécules par l'agrégat  $H_3^+(H_2)_4$  ( $m=4$ ,  $k=0$ ) serait égale à celle de perte par l'agrégat incident  $H_3^+(H_2)_3$  ( $m=3$ ,  $k=0$ ).

Compte tenu de ces dernières considérations, une autre interprétation vis-à-vis de la perte de l'ensemble des molécules est à envisager. L'étude de la relaxation des agrégats ionisés montre que la production d'atomes d'hydrogène peut être associée à la perte d'un grand nombre de molécules de dihydrogène de l'agrégat. Cette hypothèse est étayée par le fait que la section efficace de production de  $H_3^+(H_2)_k$  décroît très rapidement lorsque  $k$  augmente (voir Figure 4.19). Ce comportement, analogue à celui observé lors de l'ionisation dissociative d'une molécule de dihydrogène (Figure 4.14 a)), est différent de celui correspondant à l'ionisation en  $H_2^+$  (Figures 4.12 a) et 4.14 b)). Aussi, la perte de toutes les molécules pourrait être liée à une excitation électronique d'une molécule de dihydrogène dans un état dissociatif en deux atomes d'hydrogène. Comme cela a été présenté au chapitre précédent (cf paragraphe 3.4.3), il s'avère que c'est un canal qui participe de manière non négligeable à la destruction de la molécule.

Dans le but de valider cette dernière hypothèse nous allons estimer la section efficace de dissociation d'au moins une molécule de dihydrogène de l'agrégat, et ce, sans ionisation d'un autre constituant de l'agrégat.

La procédure utilisée est similaire à celle présentée dans le paragraphe 4.3.2.. Pour cela, nous examinons les canaux de fragmentation :



Nous avons vu précédemment que la probabilité d'interaction de l'atome d'hélium avec trois entités moléculaires de l'agrégat est faible par rapport à la probabilité d'interaction avec une ou deux molécules. En considérant que toutes les molécules excitées le sont par une collision atomique, il est possible d'estimer le rapport des probabilités entre les canaux avec  $\beta=2$  ionisations en  $H_2^+$  associés à une dissociation en H+H et les canaux avec  $\beta=3$  ionisations en  $H_2^+$ . Ce rapport  $r$  est égal à :

$$r = 3 * \frac{P_{2H}}{P_{H_2^+}} \quad (4.30)$$

où  $P_{2H}$  et  $P_{H_2^+}$  sont les probabilités d'observer les canaux de dissociation ou d'ionisation non dissociative de la molécule de  $H_2$  à la suite d'une collision avec l'atome d'hélium. Ces grandeurs correspondent aux rapports des sections efficaces de chacun des canaux (Tableau 3.4) et de la section efficace totale de destruction de la molécule présentées dans le chapitre précédent (§3.4.3).

Connaissant le rapport  $r$  et le nombre d'événements pour lesquels 3 ions  $H_2^+$  sont détectés ( $\beta=3$  dans (4.29)), on détermine, dans le fichier de données, le nombre d'événements correspondant à une ionisation non dissociative de deux molécules ( $\beta=2$ ) associée à la dissociation d'une troisième molécule de l'agrégat. Ainsi par soustraction, on trouve le nombre d'événements pour lesquels l'observation de deux ions  $H_2^+$  est associé à des excitations électroniques sur seulement deux molécules.

En réitérant la procédure précédente d'abord pour les canaux donnant un ion  $H_2^+$  ( $\beta=1$  dans (4.29)) puis pour les canaux ne donnant aucun ion ( $\beta=0$  dans (4.29)), on détermine pour l'ensemble des événements de dissociation de l'agrégat, la proportion d'événements pour lesquels il y a eu dissociation d'au moins une molécule de l'agrégat. Notons de plus qu'à l'aide de cette procédure, il est possible de déterminer pour chaque canal de fragmentation la probabilité d'avoir un nombre donné d'atomes d'hydrogène dans l'ensemble des fragments neutres. On attribue donc des probabilités associées à la nature et au nombre de fragments neutres, levant ainsi partiellement l'indétermination de la nature des fragments neutres liée au dispositif expérimental. L'obtention de ces données permet d'envisager une étude statistique.

La Figure 4.21 représente la somme des sections efficaces des canaux (4.25) pour  $0 \leq k \leq 3$ . Ces canaux correspondent à des mécanismes pour lesquels un grand nombre de molécules ont été perdues par l'agrégat. On observe une croissance monotone de cette section efficace avec la taille de l'agrégat incident, confirmant le fait que toute molécule ayant subi une interaction lors de la collision est susceptible d'induire la perte d'un grand nombre de molécules.

Sur cette même figure sont également représentés les résultats des calculs de section efficace des canaux pour lesquels au moins une molécule de l'agrégat incident a été dissociée en deux atomes d'hydrogène. Il apparaît que cette grandeur suit bien l'évolution de la section efficace mesurée expérimentalement. Cette similitude conforte notre hypothèse selon laquelle la dissociation d'au moins un constituant de l'agrégat induit la perte d'un grand nombre de molécules. Notons que les résultats des calculs donnent des valeurs plus grandes que les valeurs expérimentales pour des agrégats incidents de taille supérieure à 13 u.a.

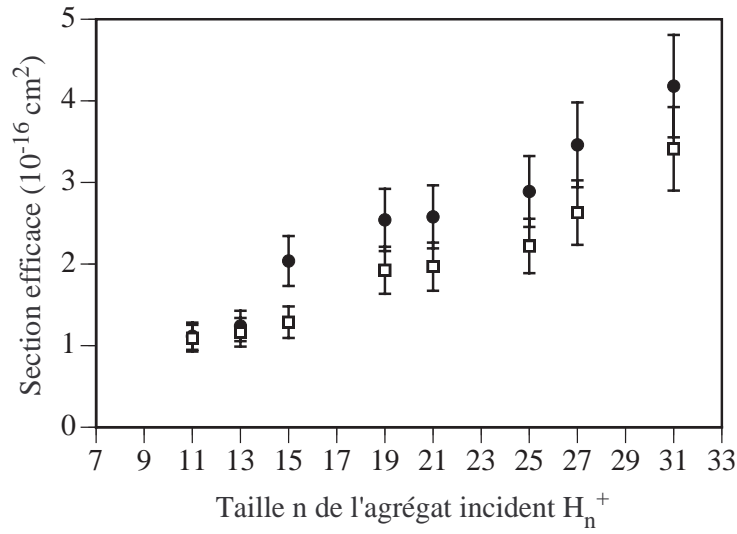


FIG. 4.21: □ : Somme des sections efficaces des canaux  $H_n^+ \rightarrow H_3^+(H_2)_k + \text{fragments neutres}$  avec  $0 \leq k \leq 3$ ; ● : Calcul de la section efficace de dissociation d'au moins une molécule de l'agrégat incident sans ionisation d'un autre constituant.

## 4.4 Conclusion

La grande vitesse relative de collision, entre un atome d'hélium (cible) et un agrégat d'hydrogène incident (projectile), conduit à décrire la fragmentation de ce dernier en deux étapes successives : l'étape de collision proprement dite avec l'excitation d'une ou plusieurs molécules de l'agrégat suivie de l'étape de relaxation de l'agrégat excité conduisant à sa fragmentation.

L'étape de collision conduit à des canaux de fragmentation du système caractérisés par différents états de charge : capture électronique, dissociation, ionisation ou multiionisation de l'agrégat, l'ionisation étant le canal de loin le plus probable. L'importance des différents canaux a été étudiée en fonction de la taille de l'agrégat. On observe sur les sections efficaces deux évolutions qualitativement différentes :

- certaines sections efficaces sont indépendantes de la taille de l'agrégat. Ce sont par exemple les sections efficaces associées à des processus ne donnant que des fragments neutres ou des processus de dissociation pour lesquels le coeur ionique  $H_3^+$  n'est plus observé. Ces canaux ont en commun la destruction du coeur ionique, d'un côté par une capture électronique sur l'atome cible d'hélium, de l'autre par une excitation électronique de l'ion moléculaire  $H_3^+$  dans un état dissociatif.

- un grand nombre de canaux présentent des sections efficaces qui augmentent avec la taille de l'agrégat incident. Ces canaux sont associés à l'observation d'au moins un ion moléculaire  $H_3^+$  (dont un peut être le coeur ionique de l'agrégat incident). On peut citer par exemple, le canal

de dissociation de l'agrégat pour lequel on détecte un agrégat résiduel ou un ion moléculaire  $\text{H}_3^+$ .

Les dépendances de ces sections efficaces avec la taille de l'agrégat incident, sont bien reproduites par un modèle basé sur l'hypothèse d'interactions de l'atome d'hélium sur des molécules de l'agrégat. Ce modèle montre notamment que, dans le cas des agrégats étudiés ( $\text{H}_5^+$  à  $\text{H}_{15}^+$ ), l'atome cible entre en collision en général avec un seul constituant moléculaire de l'agrégat ( $\sim 85\%$  des événements). Dans le cas de l'ionisation de molécules de l'agrégat, la simulation donne des résultats différents de ceux de l'expérience. Ces différences pourraient avoir comme origine des processus d'ionisation indirecte : un électron provenant de l'ionisation d'une molécule par collision avec l'atome cible, pourrait à son tour interagir avec les molécules avoisinantes et également les ioniser.

A l'issue de l'étape de collision, l'agrégat excité se fragmente. Les canaux de fragmentation dépendent d'une part de l'état de charge du système excité, d'autre part des états électroniques et vibrationnels dans lesquels ont été portés les molécules après interaction avec l'atome d'hélium lors de l'étape de collision.

Si les agrégats sont ionisés ou multiionisés, la répulsion coulombienne entre les entités moléculaires chargés provoque la destruction de l'agrégat incident. On constate que l'agrégat résiduel est de petite taille : l'agrégat excité après la collision a donc perdu d'autres molécules de dihydrogène. Au cours du processus de répulsion des fragments chargés, les corrélations électroniques entre les différents constituants de l'agrégat sont donc perturbées, ce qui conduit à la modification des interactions intermoléculaires ion-dipôle ou dipôle-dipôle, d'où une perte de molécules de dihydrogène. Cette perte de molécules est fortement accentuée lorsqu'il se produit une ionisation dissociative d'une molécule de l'agrégat, ce qui conduit à supposer que dans un tel processus un atome d'hydrogène peut perturber les corrélations électroniques au sein de l'agrégat.

Par ailleurs, il a été mis en évidence un processus de réactivité intra-agrégat. Il résulte d'une réaction entre un ion  $\text{H}_2^+$  (créé au cours de l'étape de collision) et une molécule de dihydrogène de l'agrégat qui produit un ion  $\text{H}_3^+$  et un atome d'hydrogène. Cette réactivité intra-agrégat est associée à la perte d'un plus grand nombre de molécules. Ce résultat semble corroborer ceux portant sur l'effet perturbateur d'un atome d'hydrogène dans les corrélations électroniques du système moléculaire.

Si les agrégats excités n'ont pas subi d'ionisation, la distribution en taille des agrégats résiduels présente une structure bimodale. Cette structure semble résulter de différents processus :

- processus d'évaporation qui pourrait induire la production de fragments chargés de grande taille. L'énergie déposée dans le système lors de l'étape de collision le serait dans ce cas sous forme d'excitation vibrationnelle ou électronique (dans un état non dissociatif) d'une

ou de plusieurs molécules de dihydrogène. Cette interprétation résulte de l'observation de la décroissance des sections efficaces de perte de une, de deux ou de trois molécules mais elle demande pour être confirmée de réaliser des expériences complémentaires.

- excitation électronique ou vibrationnelle d'une ou plusieurs molécules dans un état dissociatif conduisant à deux atomes d'hydrogène, ce qui pourraient induire la production d'agrégats résiduels de petites tailles (perte d'un très grand nombre de molécules de l'agrégat excité après la collision).

L'étude présentée dans ce chapitre montre tout l'intérêt que peuvent présenter les agrégats moléculaires pour l'étude des effets physiques d'un rayonnement ionisant dans un milieu dilué (liquide ou gazeux). On peut comparer l'action de l'atome cible à celle d'un rayonnement ionisant. Les agrégats moléculaires sont notamment de très bons "outils" pour étudier les effets de l'excitation d'une molécule sur les autres molécules environnantes. Ainsi, nous avons mis en évidence, d'une part des processus de réactivité intra-agrégat sur des systèmes de très petite taille (5 à 6 molécules), d'autre part le fait que les différentes espèces ( $H$ ,  $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H_2^*$ ) résultant de l'excitation des molécules perturbent les liaisons intermoléculaires ion-dipôle et dipôle-dipôle qui assurent la cohésion de l'agrégat.

Il est certain que pour avoir une représentation détaillée des processus il faut faire une description dynamique plus approfondie. En raison du nombre et de la nature des différents constituants de l'agrégat à l'issue de l'étape de collision, on doit prendre en considération, une grande diversité d'interactions (coulombienne, covalente, ion-dipôle, dipôle-dipôle, ...), ce qui rend une telle étude très délicate. Cependant, pour dégager un certain nombre de propriétés liées aux processus de relaxation de l'agrégat, on peut, du fait du nombre important des canaux de fragmentation, envisager une analyse statistique des données expérimentales que nous avons présentées dans ce chapitre. Une telle étude a été réalisée ; elle est présentée dans le chapitre suivant.



# Bibliographie

- [1] M. Farizon, H. Chermette et B. Farizon-Mazuy , J. Chem. Phys., 96 (1992) 1325
- [2] B. Farizon, M. Farizon, H. Razafinjanahary, H. Chermette, Phys. Rev. B, 60 (1999) 3821
- [3] I. Stich, D. Marx, M. Parrinello, K. Terakura, Phys. Rev. Lett., 78 (1997) 3669
- [4] M. Barbatti, G. Jalbert, M.A.C. Nascimento, J. Chem. Phys., 113 (2000) 4230
- [5] S. Louc, Thèse de Doctorat, Lyon I (1997)
- [6] S. Louc, B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, N. Gonçalves, H. Luna, G. Jalbert, N.V. de Castro Faria, M.C. Bacchus-Montabonel, J.P. Buchet, M. Carré, Phys. Rev. A, 58 (1998) 3802
- [7] B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, E. Gerlic, S. Ouaskit, Z. Phys. D, 33 (1995) 53
- [8] S. Ouaskit, B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, A. Chevallier, N. Chevallier, E. Gerlic, M. Stern, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 139 (1994) 141
- [9] B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, E. Gerlic, S. Ouaskit, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 144 (1995) 79
- [10] A. Van Lumig et J. Reuss, Int. J. Mass Spectro. Ion Proc., 25 (1977) 137
- [11] P. Scheier, T.D. Märk, Phys. Rev. Lett., 73 (1994) 57
- [12] B. Dünser, O. Echt, P. Scheier, T.D. Märk, Phys. Rev. Lett., 79 (1997) 3861
- [13] R. Ehlich, M. Westerburg, E.E.B. Campbell, J. Chem. Phys., 104 (1996) 1900
- [14] R. Vandenbosch, B.P. Henry, C. Cooper, M.L. Gardel, J.F. Liang et D.I. Will, Phys. Rev. Lett., 81 (1998) 1821
- [15] J. Opitz, H. Lebius, S. Tomita, B.A. Huber, P. Moretto Capelle, D. Bordenave Montesquieu, A. Bordenave Montesquieu, A. Reinköster, U. Werner, H.O. Lutz, A. Niehaus, M. Benndorf, K.Haghighat, H.T. Schmidt, H. Cederquist, Phys. Rev. A, 62 (2000) 022705
- [16] T. Lebrun, H.G. Berry, S. Cheng, R.W. Dunford, H. Esbensen, D.S. Gemmell, E.P. Kanter, W. Bauer, Phys. Rev. Lett., 72 (1994) 3965
- [17] T. Schlathölter, O. Hadjar, R. Hoekstra, R. Morgenstern, Phys. Rev. Lett., 82 (1999) 73

- [18] D. Bordenave-Montesquieu, P. Moretto-Capelle, A. Bordenave-Montesquieu, A. Rentenier, J. Phys. B, 34 (2001) L137
- [19] C.E. Klots, J. Phys. Chem., 92 (1988) 5864
- [20] R. Wörgötter, B. Dünser, P. Scheier, T.D. Märk, M. Flotin, C.E. Klots, J. Laskin, C. Lifshitz, J. Chem. Phys., 104 (1996) 1225
- [21] C. Lifshitz, Mass Spectr. Rev., 12 (1993) 261
- [22] C. Brechignac, P. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, J. Leygnier, J. Chem. Phys., 93 (1990) 7449
- [23] H. Hohmann, R. Ehlich, S. Furrer, O. Kittelmann, J. Ringling, E.E.B. Campbell, Z. Phys. D, 33 (1995) 143
- [24] S.G. Kim, D. Tomanek, Phys. Rev. Lett., 72 (1994) 2418
- [25] C. Brink, L.H. Anderson, P. Hvelplund, D.H. Yu, Z. Phys. D, 29 (1994) 45
- [26] B. Walch, C.L. Cocke, R. Voelpel, E. Salzborn, Phys. Rev. Lett., 72 (1994) 1439
- [27] S. Cheng, H.G. Lebrun, R.W. Dunford, H. Esbensen, D.S. Gemmel, E.P. Kanter, T. Lebrun, W. Bauer, Phys. Rev. A, 54 (1996) 3182
- [28] J. Jin, H. Khemliche, M.H. Prior, Z. Xie, Phys. Rev. A, 53 (1996) 615
- [29] Y. Nakai, A. Itoh, T. Kambara, Y. Bitoh, Y. Awaya, J. Phys. B, 30 (1997) 3049
- [30] L. Chen, J. Bernard, A. Denis, S. Martin, J. Desesquelles, Phys. Rev. A, 59 (1999) 2827
- [31] M. Okumura, L.I. Yeh, Y.T. Lee, J. Chem. Phys., 88 (1988) 79
- [32] T.E. Sharp, At. Data Tables, 2 (1971) 119
- [33] L.J. Schaad, W.V. Hicks, J. Chem. Phys., 61 (1974) 1934
- [34] T. Tabata et T. Shirai, At. Data and Nucl. Data Tables, 76 (2000) 1
- [35] M. Farizon, Thèse de Doctorat, Lyon I (1988)
- [36] M. Farizon, N.V. de Castro Faria, B. Farizon-Mazuy, M.J. Gaillard, Phys. Rev. A, 45 (1992) 179
- [37] M. Farizon, N.V. de Castro Faria, B. Farizon-Mazuy, M.J. Gaillard, Phys. Rev. A, 55 (1997) 335
- [38] K. Wohrer, M. Chabot, A. Touati, R.L. Watson, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, 88 (1994) 174
- [39] V.N. Kondratiev, La structure des atomes et des molécules, Masson et *C<sup>ie</sup>*, Paris, 1964
- [40] P.W. Atkins et R.S. Friedman, Molecular Quantum Mechanics, Oxford University Press, Third edition, 1997

- [41] E.P. Kanter, P.J. Cooney, D. Gemmel, K.O. Groeneveld, W.J. Pietsch, A.J. Ratkowsky, Z. Vager, B.J. Zabransky, Phys. Rev. A, 20 (1979) 834
- [42] C. Brechignac, M. Broyer, Ph. Cahuzac, G. Delacretaz, P. Labastie, L. Woste, Chem. Phys. Lett, 133 (1987) 45
- [43] G. Hanel, T. Fiegele, A. Stamatovic, T.D. Märk, Z. Phys. Chem. , 214 (2000) 1137
- [44] U. Buck, M. Hobein, R. Krohne, H. Linnartz, Z. Phys. D, 20 (1991) 181
- [45] K. Fuke, F. Misaizu, M. Sanekata, K. Tsukamoto, S. Iwata, Z. Phys. D, 26 (1993) S 180
- [46] C. Mair, T. Fiegele, F. Biasioli, Z. Herman, T.D. Märk, J. Chem. Phys., 111 (1999) 2770
- [47] J.E. Pollard, L.K. Johnson, P.A. Lichtin, R.B. Cohen, J. Chem. Phys., 95 (1991) 4877
- [48] F. Gobet, B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, S. Louc, N. Gonçalves, M. Barbatti, H. Luna, G. Jalbert, N.V. de Castro Faria, M.C. Bacchus-Montabonel, J-P. Buchet, M. Carré, T.D. Märk, Phys. Rev. Lett., 86 (2001) 4263



## Chapitre 5

# Analyse statistique de la fragmentation d'agrégats moléculaires d'hydrogène induite par collision à haute vitesse avec un atome : changement d'état et comportement critique pour un système de taille finie

### 5.1 Développements théoriques

#### 5.1.1 Position du problème

Nous nous sommes attachés jusqu'à présent à déterminer les caractéristiques de la fragmentation des agrégats d'hydrogène en considérant les canaux de fragmentation majoritaires. L'ensemble des observations montre qu'il est possible de donner une description statistique de la fragmentation des agrégats d'hydrogène. Cela va nous conduire à étudier la fragmentation de l'agrégat en fonction de l'énergie déposée.

Cette approche statistique résulte de plusieurs observations. Nous avons vu dans le chapitre 1 que la structure bimodale en U de la distribution en taille des fragments chargés, observée pour toutes les tailles d'agrégats incidents, présente en plus une loi d'échelle [1]. Par ailleurs, il apparaît que pour des collisions d'un agrégat d'hydrogène avec un agrégat de fullerène, la distribution en taille des fragments chargés décroît selon une loi de puissance [2].

Comme nous l'avons vu, la relaxation associée à la multifragmentation du système se manifeste par un très grand nombre de canaux, même si on sélectionne des excitations particulières. Par exemple, dans le cas de l'ionisation d'une molécule de dihydrogène de

l'agrégat en  $H_2^+$ , la perturbation peut être ressentie par l'ensemble du système, ce qui induit la perte d'un grand nombre de molécules. Il est toutefois possible pour cette même ionisation d'observer encore des fragments de taille intermédiaire, voire des agrégats de grande taille.

Les différentes caractéristiques que nous avons mises en évidence dans l'étude de la fragmentation présentent une forte analogie avec les caractéristiques observées dans le cadre de phénomènes critiques associés à des transitions de phase thermodynamiques du second ordre. En effet, dans des systèmes présentant de telles transitions, une perturbation créée localement peut être ressentie par l'ensemble du système malgré des interactions de courte portée entre les différents constituants. A la limite thermodynamique, les grandeurs physiques mesurables présentent alors des fluctuations importantes et sont indépendantes de l'échelle spatiale dans laquelle la mesure est effectuée. Cette propriété est à l'origine des lois d'échelle et des lois de puissance. La collision de l'agrégat d'hydrogène avec un atome pourrait être assimilée à une perturbation locale, qui, compte tenu de la petite taille de l'agrégat, pourrait être ressentie par l'ensemble du système moléculaire.

Des caractéristiques analogues de la distribution en taille des fragments ont également été observées par les physiciens nucléaires dans l'étude de la fragmentation des noyaux atomiques [3]. Ils ont suggéré que ces caractéristiques pouvaient être rattachées à un comportement critique résultant d'un éventuel changement d'état de la matière nucléaire. Ces considérations peuvent être étendues à la fragmentation d'agrégats d'hydrogène induite par collision avec un atome à haute vitesse.

Ceci amène à réfléchir sur la notion même de transition de phase. En effet, les systèmes qui nous concernent sont de taille finie. Aussi, la théorie des changements d'état, développée pour des systèmes infinis, doit être reconsidérée dans le cadre de systèmes de taille finie afin de définir les signatures d'un tel phénomène. Cette description, en terme de changement d'état, fait intervenir également la notion d'équilibre statistique du système. On peut notamment se demander si cet équilibre est atteint dans le cas de la fragmentation induite par collision, que le système soit un noyau atomique ou qu'il soit un agrégat.

Avant de développer l'analyse statistique de la fragmentation des agrégats d'hydrogène, nous reprendrons succinctement les résultats des travaux réalisés ces dernières années sur ce sujet qui reste en plein développement. Nous commencerons par rappeler certaines terminologies ayant trait aux changements d'état thermodynamiques des systèmes macroscopiques. Nous verrons ensuite que le modèle de percolation de lien est particulièrement bien adapté pour étudier l'évolution d'un comportement critique d'un système macroscopique à un système de petite taille. Enfin, nous présenterons les travaux théoriques et expérimentaux effectués pour caractériser un

changement d'état dans des systèmes de taille finie.

### 5.1.2 Systèmes macroscopiques présentant des singularités thermodynamiques

#### 5.1.2.a Comportement critique et transition de phase

Les transitions de phase et les changements d'état sont surtout étudiés pour des systèmes infinis [4–6]. Ils sont identifiés par des comportements non analytiques du potentiel thermodynamique décrivant le système considéré. Selon la terminologie d'Ehrenfest, dans le cadre d'une description canonique (système non isolé), on appelle transition de phase du premier ordre toute transformation du système associée à une discontinuité des dérivées premières du potentiel thermodynamique. Par extension, une transition de phase du second ordre est caractérisée par une discontinuité des dérivées secondes du potentiel thermodynamique. Les travaux développés en physique statistique montrent qu'une transition de phase correspond, en outre, à une brisure de la symétrie du système qui peut être discontinue (cas de la transition de phase du premier ordre) ou continue (cas de la transition du deuxième ordre).

De manière générale, on désigne par comportement critique tout phénomène équivalent à celui observé pour un système macroscopique subissant une transition de phase du second ordre. Une telle transition de phase est liée à un changement continu de la symétrie du système. Un exemple typique est la transition ferro-paramagnétique observée avec le fer ou le nickel (Figure 5.1). Les propriétés physiques des systèmes thermodynamiques présentant un comportement critique sont différentes au-dessus et au-dessous de la température critique. On appelle paramètre d'ordre une grandeur qui permet de caractériser ces différences.

Dans le cadre de la transition ferro-paramagnétique, le paramètre d'ordre est l'aimantation. En effet, l'aimantation par unité de volume  $M$  est nulle pour un bloc de fer à une température légèrement supérieure à la température critique  $T_c=1044\text{K}$  (température de Curie), et ce, en champ magnétique nul. Dans le cas où la température devient inférieure à  $T_c$ , l'aimantation est finie mais non nulle et tend vers une valeur limite  $M_{sat}$ . Cette transition à  $T=T_c$  est accompagnée d'une discontinuité des dérivées secondes du potentiel thermodynamique décrivant le système, ce qui est la manifestation d'une transition de phase du second ordre. Une analyse en terme de physique statistique montre qu'une brisure continue de symétrie est également observée : au-dessus de  $T_c$  (phase paramagnétique), le système est isotrope, tandis qu'au-dessous (phase ferromagnétique), le degré de symétrie du système a diminué (symétrie de rotation).

#### 5.1.2.b Etude dans l'ensemble canonique

Nous commencerons par donner des caractéristiques d'un changement d'état dans une description canonique. C'est la description qui est la plus familière du fait des observations de

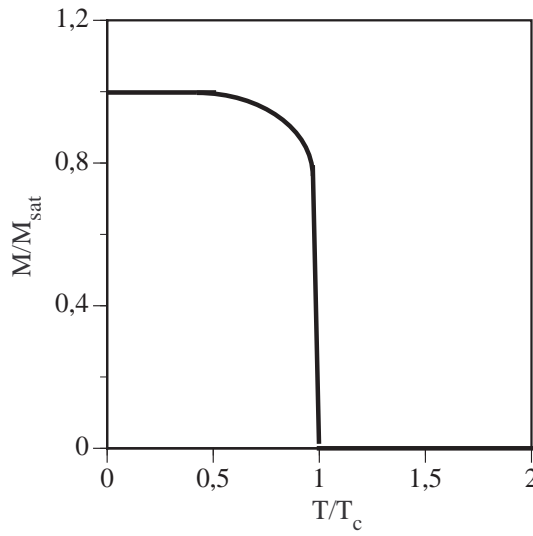


FIG. 5.1: Aimantation  $M$  normalisée à l'aimantation de saturation  $M_{\text{sat}}$  pour un corps présentant une transition ferro-paramagnétique à la température critique  $T_c$ .

tous les jours (eau qui boue ou qui gèle...). Dans tous ces cas, le système considéré est soumis à des contraintes extérieures (pression, température) et n'est donc pas isolé. Considérons dans un premier temps un exemple typique de système macroscopique présentant un changement d'état du premier ordre tel que la transition liquide-gaz à une pression constante  $P$  inférieure à la pression critique  $P_c$ . On considère de plus que la température  $T$  du système peut être fixée via un thermostat (on parlera alors de température canonique). Le potentiel thermodynamique de ce système est alors l'enthalpie libre de Gibbs  $G$ . L'enthalpie libre est continue lorsque la température du système croît et passe au-dessus de la température de transition  $T_t$  (Figure 5.2). Cependant, il apparaît que la dérivée première de  $G$  par rapport à la température  $T$  (qui est l'entropie canonique  $S$  du système) présente une discontinuité à la température de transition (il s'agit d'une transition de première espèce). Cette discontinuité indique que pour la température de transition, une transformation du système s'opère. Il est possible de déterminer à partir de ces graphiques l'évolution de l'énergie interne  $U$  du système en fonction de la température. En effet, d'après le premier principe de la thermodynamique on a :

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (5.1)$$

où  $\delta W$  correspond au travail des forces extérieures et  $\delta Q$  à la quantité d'énergie échangée sous forme de chaleur pour une transformation élémentaire du système. En considérant que les forces extérieures se réduisent aux forces de pression, il vient :

$$dU = -PdV + TdS \quad (5.2)$$



Pour la température de transition en plus de la discontinuité de l'entropie, une discontinuité du volume est également observée pour  $P < P_c$ . Il en résulte par conséquent une discontinuité de l'énergie interne à la température de transition. En d'autres termes, la transformation du système nécessite de l'énergie. La valeur  $\Delta U$  de l'énergie interne caractérisant ce saut est la chaleur latente de transition.

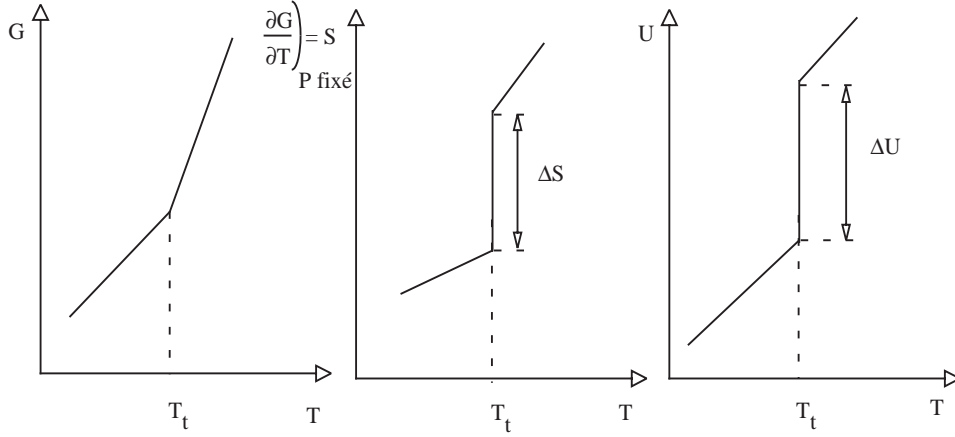


FIG. 5.2: Evolution de l'enthalpie libre de Gibbs  $G$ , de l'entropie  $S$ , de l'énergie interne d'un système  $U$  en fonction de la température  $T$  et à pression  $P$  fixée, d'un système macroscopique présentant une transition de phase du premier ordre pour la température  $T_t$ .

### 5.1.2.c Etude microcanonique

Les travaux développés par D.H.E. Gross [7] ont montré que l'étude de la transition dans l'ensemble microcanonique (ensemble isolé et par conséquent énergie totale  $E$  fixée) permet d'examiner les caractéristiques d'une transition dans le cadre d'un système de taille finie.

Pour fixer les idées, il est intéressant de reprendre l'étude de la transition du système précédent dans l'ensemble microcanonique (on considère le système comme isolé, et c'est l'énergie totale  $E$  du système qui est maintenant fixée). On regarde alors les propriétés du système en fonction de son énergie totale.

Pour une énergie totale  $E$  donnée, il est possible de déterminer la densité d'états  $W$  accessibles par le système. L'entropie microcanonique est donnée par la relation de Boltzmann :

$$S = k \ln W \quad (5.3)$$

Pour une énergie donnée, l'état d'équilibre du système est celui pour lequel l'entropie est maximale. Dans le cas d'une transition de phase d'un système à la limite thermodynamique, l'entropie microcanonique croît linéairement avec l'énergie totale du système (Figure 5.3). En effet, lors de la transition de phase, le système maximalise son entropie en se scindant en deux systèmes thermodynamiquement stables. L'entropie du système est alors une combinaison linéaire de l'entropie

du système dans l'état gazeux ( $S(E_1)$ ) et celle du système dans l'état liquide ( $S(E_2)$ ). Le comportement linéaire est alors décrit par le théorème de van Hove [8] qui interdit l'existence d'une partie convexe dans la courbe  $S(E)$  à la limite thermodynamique.

La température microcanonique  $T_\mu$  est définie par l'inverse de la dérivée de l'entropie microcanonique par rapport à l'énergie :

$$\frac{1}{T_\mu} = \frac{\partial S}{\partial E} \quad (5.4)$$

L'évolution de cette température en fonction de l'énergie du système est représentée sur la Figure 5.3. On observe que la température croît avec l'énergie du système jusqu'à l'énergie  $E_1$  (état gazeux). Pendant tout le régime de transformation, la température microcanonique est indépendante de l'énergie (régime linéaire de la courbe  $S(E)$ ).

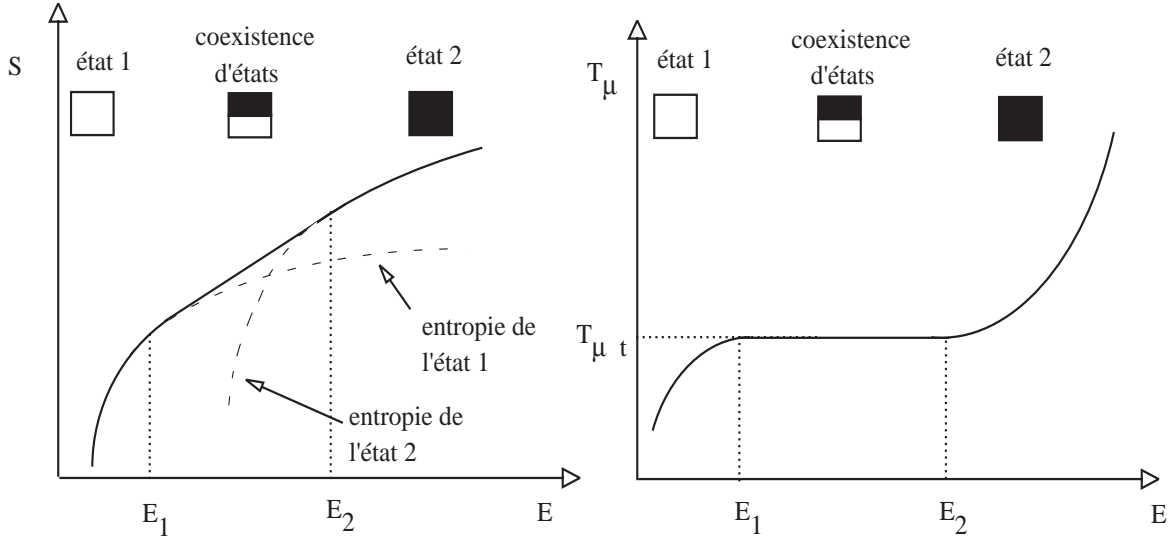


FIG. 5.3: Evolution en fonction de l'énergie totale  $E$  de l'entropie  $S$  et de la température microcanonique  $T_\mu$  pour un système macroscopique présentant une transition du premier ordre.

Dans le cadre de l'ensemble microcanonique, la "négentropie" (opposée de l'entropie) se comporte comme le potentiel thermodynamique du système : cette fonction est minimale lorsque le système est à l'équilibre [5]. On peut remarquer que la dérivée première de cette fonction par rapport à l'énergie (qui est égale à l'inverse de la température) n'est pas discontinue à la transition : la définition d'Ehrenfest n'est plus valable dans l'ensemble microcanonique. Dans ce cas, c'est le plateau observé dans la courbe calorique  $T_\mu(E)$  qui caractérise la transition. Notons que ce plateau est également observé dans le cadre d'un système décrit dans un ensemble canonique (voir Figure 5.2). C'est alors la température canonique qui est fixée (température du thermostat) et c'est l'énergie interne correspondante qui est déterminée. Dans le cas d'un système macroscopique les deux courbes caloriques (grandeurs microcanonique et canonique) sont

équivalentes : l'observation d'un plateau dans la courbe calorique  $T(E)$  caractérise de manière plus générale une transition de phase du premier ordre d'un système macroscopique.

#### 5.1.2.d Le modèle de Fisher

Pour une pression et une température extérieure bien déterminées, un système initialement dans l'état liquide peut présenter un changement d'état liquide-gaz caractérisé par une discontinuité des dérivées secondes de l'enthalpie libre (changement d'état du second ordre). Les modifications des propriétés physiques du système lors d'un tel changement d'état sont caractérisées par la différence de densité entre l'état liquide et l'état gazeux. C'est le paramètre d'ordre de la transition.

Le modèle de Fisher [9] a été développé pour déterminer l'évolution de la distribution en taille des gouttes liquides d'un système initialement dans un état gazeux et subissant un changement d'état liquide-gaz du deuxième ordre. Le modèle est basé sur l'étude des variations d'enthalpie libre de ce système, initialement dans un état gazeux quand une goutte dans un état liquide est formée. Pour cela, on considère un système à pression et température fixées constitué d'une goutte liquide sphérique ayant A constituants et formée dans un gaz contenant initialement A+B constituants. L'enthalpie libre G qui est alors le potentiel thermodynamique du système a pour l'expression :

$$G_{avec\ une\ goutte\ liquide} = \mu_l A + \mu_g B + 4\pi R^2 \sigma + T\tau \ln A \quad (5.5)$$

et pour le système dans un état complètement gazeux :

$$G_{sans\ une\ goutte\ liquide} = \mu_g (A + B) \quad (5.6)$$

où  $\mu_l$  et  $\mu_g$  sont les potentiels chimiques du liquide et du gaz. Le troisième terme de l'équation (5.5) représente l'énergie de surface pour une goutte liquide de rayon R et de tension superficielle  $\sigma$ . Ce terme de surface dépendant de la température T est égal à 0 pour une température supérieure ou égale à la température critique  $T_c$ . Le dernier terme de l'équation (5.5) a été introduit par Fisher pour rendre compte du fait que la surface se referme sur elle-même (terme de courbure).

Lorsque le système est à l'équilibre, la probabilité pour que le système présente une goutte liquide avec A constituants est proportionnelle au facteur de Boltzmann  $\exp(-\beta\Delta G)$  où  $\beta=1/T$  et  $\Delta G$  est la variation d'enthalpie libre lorsque le système passe d'un état complètement gazeux à un système comprenant une goutte liquide [9]. Il apparaît alors que la probabilité  $Y(A)$  de former une goutte liquide de taille A est donnée par :

$$Y(A) = Y_o \exp\left(\frac{\mu_g - \mu_l}{T} A - \frac{4\pi r_o^2 \sigma}{T} A^{2/3} - \tau \ln A\right) \quad (5.7)$$

où  $Y_o$  peut être déterminé via la loi de conservation de la masse.

Pour une température égale ou supérieure à la température critique, la tension de surface est nulle et on a alors :

$$Y(A) = Y_o \exp\left(\frac{\mu_g - \mu_l}{T} A\right) A^{-\tau} \quad , \quad T \geq T_c \quad (5.8)$$

Dans ces conditions, les potentiels chimiques vérifient les relations  $\mu_g < \mu_l$  et par conséquent il apparaît que pour des températures suffisamment grandes devant  $T_c$ , le terme en exponentiel devient prépondérant. Ceci conduit à une distribution en taille ne présentant que des petits fragments.

Pour une température égale à la température critique, les potentiels chimiques des deux états liquide et gaz sont alors égaux et la contribution volumique à l'enthalpie libre s'annule. On obtient alors une distribution en taille des gouttes liquides dans ce système présentant une loi de puissance :

$$Y(A) = Y_o A^{-\tau} \quad , \quad T = T_c \quad (5.9)$$

Pour des températures inférieures à la température critique, la tension de surface n'est alors plus nulle et les potentiels chimiques suivent l'inégalité  $\mu_l < \mu_g$ . Par conséquent, il y a compétition entre l'état liquide et l'état gazeux induisant une distribution en taille présentant une forme bimodale en forme de U.

Les analogies constatées entre les distributions en taille du modèle de Fisher et celles observées dans le cadre de la fragmentation des noyaux atomiques ont conduit à réfléchir sur la possibilité de décrire le processus de fragmentation d'un système de taille finie en terme de changement d'état (analogue à une transition liquide-gaz). Dans cette description la multifragmentation pourrait alors correspondre à un comportement critique généralement observé dans les changements d'état thermodynamiques du second ordre. C'est à la suite d'observations équivalentes vis-à-vis de la distribution en taille des fragments chargés que nous avons été amenés à envisager une telle description dans le cas de la fragmentation des agrégats d'hydrogène.

#### **5.1.2.e Caractéristiques d'un comportement critique**

Au voisinage du point critique, pour un système macroscopique, certaines grandeurs thermodynamiques sont caractérisées par des lois de puissance. Les exposants de ces lois de

puissance sont appelés "exposants critiques". On a par exemple :

$$C \sim |\epsilon|^{-\alpha} \quad \text{chaleur spécifique} \quad (5.10a)$$

$$m(0) \text{ ou } (\rho_v - \rho_l) \sim |\epsilon|^{-\beta} \quad \text{paramètre d'ordre} \quad (5.10b)$$

$$\chi \sim |\epsilon|^{-\gamma} \quad \text{compressibilité isotherme} \quad (5.10c)$$

$$\xi \sim |\epsilon|^{-\nu} \quad \text{longueur de corrélation} \quad (5.10d)$$

où  $\epsilon$  est la distance du paramètre de contrôle (température, pression,...) par rapport au point critique :  $\epsilon = (T - T_c)$  par exemple. A ces exposants, il faut ajouter l'exposant  $\tau$  caractérisant la loi de puissance observée pour la distribution en taille des gouttes liquides dans le cadre du modèle de Fisher.

L'équation (5.10d) indique que les longueurs de corrélations divergent au voisinage du point critique. Ainsi, pour de tels systèmes, des couplages à courte portée peuvent être ressentis à de très grandes distances. Par exemple, à la température critique de la transition ferro-paramagnétique, deux spins quelconques du système sont corrélés quelle que soit la distance entre les deux spins, bien que les interactions d'échange soient de courte portée. Le système devient alors extrêmement sensible à la moindre perturbation qui peut s'étendre sur tout le réseau. Ceci se traduit par des variations très importantes de l'aimantation sur toutes les échelles spatiales.

Dans le cas du changement d'état liquide-gaz du second ordre, les variations de densité sont analogues aux variations d'aimantation que l'on rencontre dans une substance ferromagnétique. Dans ces systèmes, on peut toutefois observer directement la présence de fortes fluctuations de densité à toutes les échelles. En effet, lorsque la longueur de corrélation atteint quelques milliers d'angströms (ordre de grandeur des longueurs d'onde de la lumière), les variations de densité agissent sur le phénomène de diffusion de la lumière et le fluide devient "laiteux" : c'est le phénomène connu sous le nom d'opalescence critique. Il est important de noter que lorsque la température se rapproche du point critique, l'échelle des plus grandes variations devient beaucoup plus grande (le millimètre ou le centimètre), mais l'opalescence critique n'en diminue pas pour autant, ce qui indique que les fluctuations de densité sur de plus petites échelles sont toujours présentes.

Il a été constaté que divers systèmes physiques ont un comportement identique près des points critiques [6]. La comparaison de ces comportements est à l'origine de l'hypothèse d'universalité. En effet, dans la plupart des cas, ces comportements critiques ne dépendent que de deux facteurs : la dimension de l'espace  $d$  et la dimension du paramètre d'ordre  $n$ . Les systèmes qui ont mêmes valeurs de  $d$  et  $n$  appartiennent à la même classe d'universalité et présentent les mêmes exposants critiques. Par exemple, pour les systèmes magnétiques, le paramètre d'ordre est l'aimantation et sa dimensionalité est le nombre de composantes nécessaires pour déterminer

le vecteur de spin. Ainsi, les corps ferromagnétiques uniaxes et les fluides font partie de la même classe d'universalité  $d=3$  et  $n=1$  ; près du point critique, les courbes représentant des grandeurs correspondantes ont la même forme.

### 5.1.3 Le modèle de percolation

#### 5.1.3.a Transition de percolation pour un système de taille infinie

Le modèle de percolation de lien est un exemple très simple d'un système présentant un comportement critique [10]. Il est très bien adapté pour étudier l'évolution d'un comportement critique pour un système de taille finie. De plus, c'est un modèle de fragmentation de base. Cela en fait donc un système intéressant pour une étude comparative avec la fragmentation des noyaux atomiques ou des agrégats moléculaires.

Ce modèle purement géométrique peut être décrit comme un réseau infini de dimension  $d$  avec des sites qui ont une probabilité  $q$  d'être liés entre eux : on parle alors d'un modèle de percolation de lien. Dans le cadre de ce modèle nous appellerons amas un ensemble de sites liés entre eux et on parlera d'amas percolant si sa taille est infinie. Ce modèle peut se caractériser par une transition de percolation (équivalente à un changement d'état) qui est liée à l'apparition d'un amas percolant.

Stauffer a montré que pour un système infini de sites occupés ayant une probabilité  $q$  d'être liés entre eux, l'existence d'une transition de percolation avec un comportement critique (loi de puissance de certaines grandeurs et grandes fluctuations autour des valeurs moyennes) dépend de la dimension du système. Ainsi un système de percolation de lien à une dimension présente un comportement critique sans transition de percolation lorsque  $q \rightarrow 1$ . Pour un système de percolation de lien infini à trois dimensions, il apparaît une transition de percolation accompagnée d'un comportement critique lorsque  $q \rightarrow q_c = 0,28$ . Pour des probabilités de lien  $q > q_c$  la probabilité de trouver un amas percolant est égale à 1, tandis que, pour  $q < q_c$ , cette probabilité est nulle.

Le paramètre d'ordre du système  $P_\infty$  est la fraction des sites composant l'amas percolant. La distance  $\epsilon$  du point critique est alors définie par  $\epsilon = (q - q_c)$ . L'évolution de ce paramètre d'ordre autour de la probabilité critique suit l'évolution (pour  $q > q_c$ ) :

$$P_\infty \sim (q - q_c)^\beta \quad (5.11)$$

Un lien a une probabilité  $(1-q)$  de ne pas être actif. Il a la probabilité  $q P_\infty$  d'être actif et d'être dans l'amas percolant. Enfin, il a la probabilité  $s n_s$  d'être actif dans un amas de taille  $s$  ( $n_s$  est alors le taux d'amas de taille  $s$  dans la distribution en taille des fragments). Par conséquent, on a la relation :

$$(1 - q) + q P_\infty + \sum_s s n_s = 1 \quad (5.12)$$

Le comportement de ce système à l'approche du point critique est caractérisé également par des exposants critiques  $\beta, \gamma, \nu, \tau$  donnant lieu aux lois de puissance :

$$M_1 = \Sigma_s s n_s(q) \sim |\epsilon|^\beta \quad (5.13a)$$

$$M_2 = \Sigma_s s^2 n_s(q) \sim |\epsilon|^{-\gamma} \quad (5.13b)$$

$$\xi \sim |\epsilon|^{-\nu} \quad (5.13c)$$

$$n_s(q_c) \sim s^{-\tau} \quad (5.13d)$$

où les termes  $M_i$  sont appelés moments de la distribution en taille des fragments. Les équations (5.13) sont analogues à celles décrites en (5.10) pour le comportement critique d'une transition de phase thermodynamique du second ordre. C'est cette analogie qui conduit à parler de comportement critique pour la transition de percolation de lien.

### 5.1.3.b Réminiscence du comportement critique

Le modèle de percolation de lien permet une première approche simple pour décrire les effets de taille sur un système fini. Dans ce cas, un amas a systématiquement un nombre fini de sites connectés entre eux et la notion d'amas percolant telle qu'elle a été définie précédemment n'a plus de sens. Campi [3] a proposé, pour déterminer les moments définis en (5.13), de considérer l'ensemble des amas, excepté celui de plus grande taille. Ce dernier est alors assimilé à la réminiscence de l'amas percolant à la limite d'un système infini.

Via des simulations de type Monte-Carlo, il est possible de déterminer l'évolution du moment  $M_2$  défini à partir de l'équation (5.13b) avec la taille du système [11]. L'objet de ces travaux a consisté à établir des signatures de comportement critique à partir des observables expérimentales. C'est pourquoi ce moment (normalisé à la taille du système) est représenté sur la Figure 5.4 en fonction de la multiplicité moyenne des fragments pour des probabilités de lien fixées (et non pas directement en fonction de la distance au point critique  $\epsilon=(q-q_c)$ ). Cette étude a été effectuée pour des réseaux cubiques avec 216, 512, 3375 et 125000 sites. Pour un système de grande taille, il existe une multiplicité moyenne critique (et par conséquent une probabilité de lien critique) pour laquelle le moment  $M_2$  de la distribution en taille des fragments diverge. Lorsque la taille du système diminue, la divergence du moment lié au comportement critique disparaît. Cependant, l'évolution de  $M_2$  avec la multiplicité moyenne présente toujours un maximum. La multiplicité moyenne critique est de plus légèrement modifiée lorsque le système est de taille finie.

Le modèle de percolation de lien montre un fait extrêmement important : les divergences caractérisant les comportements critiques de systèmes macroscopiques disparaissent lorsque ceux-ci sont de taille finie. Cependant, cette étude sur le modèle de percolation montre qu'il subsiste des traces de ce phénomène qui se manifeste alors par un maximum assez large autour du point

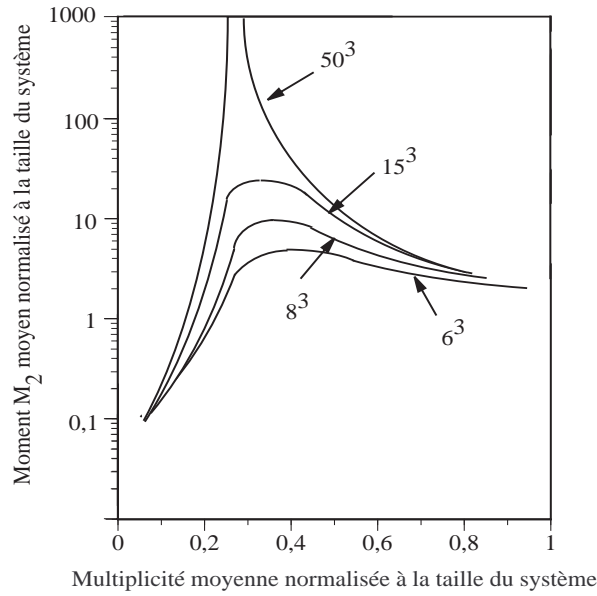


FIG. 5.4: Moment d'ordre 2, normalisé à la taille du système, de la distribution en taille de fragments en fonction de la multiplicité réduite moyenne obtenu avec un modèle de percolation : évolution avec la taille du système.

critique. Le maximum est de moins en moins marqué quand la taille du système diminue. Ceci résulte du fait qu'un comportement critique apparaît dès que les longueurs de corrélations sont du même ordre de grandeur que la longueur caractéristique du système. Lorsque le système est de taille finie, la gamme en distance pour laquelle cette condition est vérifiée devient plus importante.

Les courbes de la Figure 5.4 sont représentées en fonction de la multiplicité moyenne (c'est-à-dire le nombre moyen d'amas pour une probabilité de lien fixée). A priori, cette multiplicité augmente quand la probabilité de lien diminue. Il est toutefois intéressant d'examiner aussi l'évolution du moment moyen  $M_2$  en fonction de la probabilité de lien. Pour cela nous utilisons un modèle de percolation cubique de lien à 27 constituants que nous avons développé afin d'établir une étude comparative quantitative avec la fragmentation des agrégats d'hydrogène  $H_{27}^+$  [12]. Cette étude comparative est présentée dans la prochaine partie. Sur la Figure 5.5 sont représentées les évolutions du moment  $M_2$  pour ce modèle de percolation, et ce, en fonction de la probabilité de lien et de la multiplicité moyenne. La réminiscence du comportement critique de la transition de percolation du système cubique à trois dimensions infini persiste pour un système ne contenant que 27 constituants. Le moment  $M_2$  présente en effet un maximum bien défini autour de la probabilité de lien  $q=0,3$ , valeur légèrement supérieure à la probabilité de lien critique  $q_c=0,28$  pour le système de taille infinie.

De manière à pouvoir examiner l'évolution du comportement critique pour un système



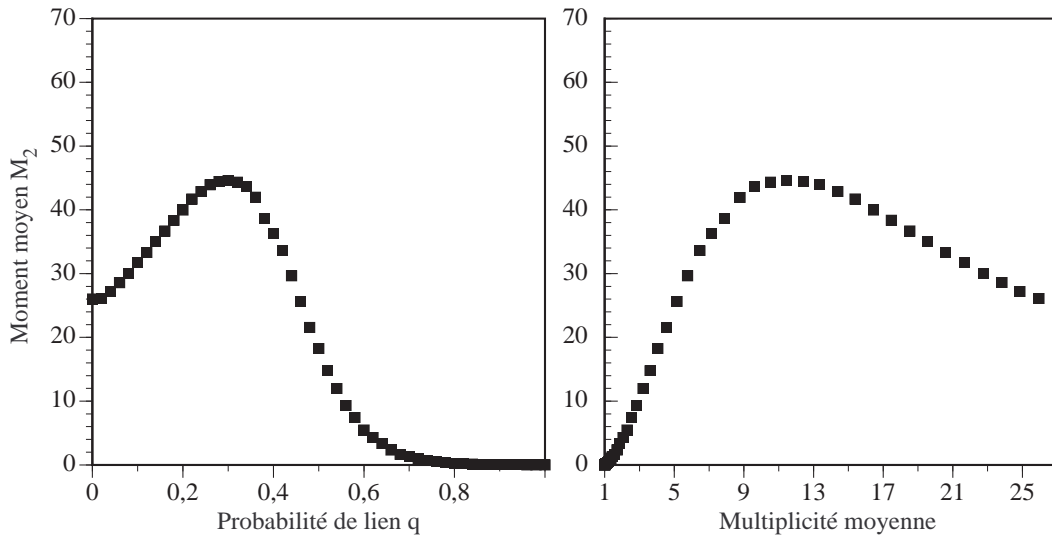


FIG. 5.5: Moment d'ordre 2 de la distribution en taille de fragments en fonction de la probabilité de lien et de la multiplicité moyenne pour un modèle de percolation cubique de lien avec 27 constituants

de taille finie à la manière de la Figure 5.4, nous avons également reporté sur la Figure 5.5 l'évolution du moment  $M_2$  en fonction de la multiplicité moyenne pour une probabilité de lien donnée. Le moment  $M_2$  présente un maximum pour une multiplicité moyenne de l'ordre de 11. Cette valeur normalisée à la taille du système est égale à 0,4, valeur du même ordre de grandeur que les multiplicités normalisées correspondant aux maxima de la Figure 5.4. Signalons que cette multiplicité moyenne correspond à la probabilité de lien égale à  $q=0,3$ .

Les études portant sur le modèle de percolation de lien montrent que les comportements critiques peuvent encore être observés pour des systèmes de taille finie. Les divergences de certaines grandeurs observées pour un système infini donnent lieu à des maxima plus ou moins marqués lorsque le système est de petite taille. Par sa simplicité ce modèle est bien adapté pour réaliser une première approche comparative avec des systèmes plus complexes présentant un phénomène de fragmentation.

#### 5.1.4 Transition de phase et changement d'état pour un système de taille finie

Dans de nombreuses situations physiques la limite macroscopique ne peut être atteinte et la théorie des transitions de phase doit être totalement reconsidérée. C'est notamment le cas de la matière soumise à des forces à longue portée (par exemple la gravitation) [13]. Même si ces systèmes sont très grands, on ne peut pas les considérer comme infinis car ils ont la taille de l'ordre de grandeur de la portée de leurs interactions. On doit donc les qualifier de

systèmes "finis". D'autres exemples peuvent être fournis parmi les systèmes microscopiques ou mésoscopiques. Ainsi, les noyaux atomiques pourraient présenter lors de la multifragmentation l'équivalent d'un changement d'état liquide-gaz [14], tandis que la matière hadronique dense est susceptible de fusionner dans un état de quarks et de gluons [15].

Par ailleurs, il est intéressant d'examiner le comportement d'un système micro ou mésoscopique constitué de matière connue pour présenter une transition de phase à la limite macroscopique. Par exemple, les agrégats métalliques peuvent se liquéfier [16], les fluides quantiques peuvent subir une condensation de Bose ou présenter une transition vers un état super-fluide [17]. Aussi, il a été nécessaire de réexaminer les transitions de phase d'un point de vue plus général. De nombreuses études ont été effectuées pour tenter de caractériser une transition de phase dans le cadre d'un système de taille finie [7, 18–22].

#### 5.1.4.a Recherche d'une définition

Les travaux de D.H.E. Gross ont été à l'origine de nombreuses études basées sur une description microcanonique du phénomène qui peut être généralisée dans le cadre d'une transition d'un système de taille finie [7, 18, 23]. L'effet de l'interface entre les deux systèmes au moment de la transition ne peut plus être négligé. Cette contrainte n'est pas sensible dans le cas d'un système macroscopique et on peut alors considérer les deux sous-systèmes comme indépendants. Au contraire, dans le cas d'un système de taille finie, la contrainte liée à l'interface induit une baisse du nombre d'états accessibles dans la gamme d'énergie totale correspondant à la transition. De l'équation de Boltzmann (5.3) on déduit que l'entropie (volumique) sera alors plus faible que dans le cas d'un système macroscopique. Pour un système de taille finie, il apparaît alors une anomalie de convexité dans la courbe  $S(E)$  (Figure 5.6).

D.H.E. Gross et ses collaborateurs [7, 18, 23] ont émis l'hypothèse suivante pour définir une transition de phase pour un système de taille finie : toute anomalie de convexité ( $\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} < 0$ ) dans l'évolution de l'entropie microcanonique d'un système de taille finie en fonction de l'énergie totale du système signe une transition de phase du premier ordre. Le fait que la dérivée seconde de l'entropie puisse s'annuler pour une énergie donnée sans devenir pour autant négative caractérise une transition de phase du second ordre.

Cette anomalie de la convexité dans la courbe d'entropie est à l'origine d'une nouvelle caractéristique de la courbe calorique ( $T_\mu(E)$ ) [18, 24]. Elle présente un maximum et un minimum relatif de la température microcanonique dans la gamme d'énergie correspondant à la transition. Ce comportement est communément appelé "back-bending". La forme de cette courbe calorique conduit à une capacité calorifique négative au cours de la transition : une augmentation de l'énergie entraîne une diminution de la température microcanonique. Cette particularité fait l'objet de nombreuses études dans divers domaines : astrophysique, agrégats

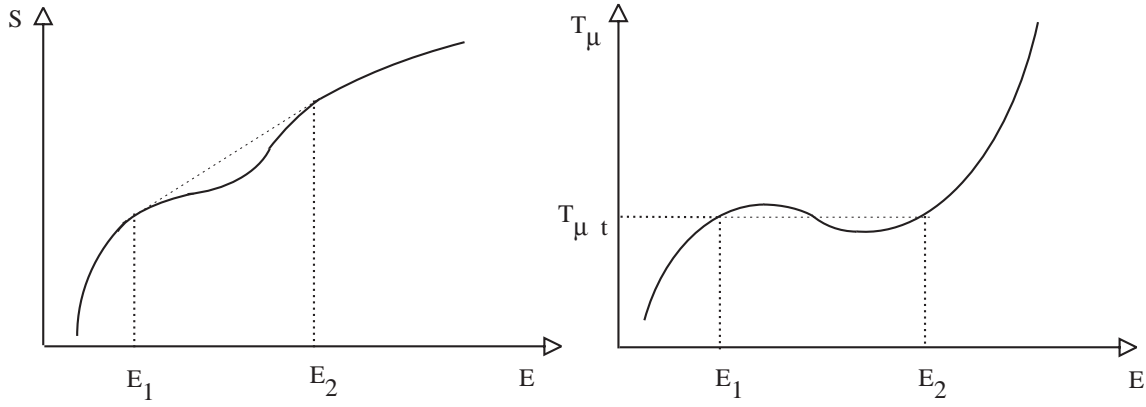


FIG. 5.6: Evolution en fonction de l'énergie totale  $E$  de l'entropie  $S$  et de la température micro-canonique  $T_\mu$  pour un système fini présentant une transition du premier ordre.

métalliques, noyaux atomiques.

Ph. Chomaz et F. Gulminelli [24–26] ont généralisé cette définition dans le cadre d'une description canonique. Il apparaît que le "back-bending" de la courbe calorique  $T(E)$  peut, dans certaines conditions, ne pas être observé bien que le système présente une transition de phase. Cependant les auteurs ont suggéré qu'il existait toujours une grandeur extensive pour laquelle la grandeur intensive conjuguée présente un "back-bending".

D'autres travaux basés sur l'étude de la fonction de partition ou de la topologie de l'espace des phases ont été effectués. P. Boormann et ses collaborateurs [21,27] se sont intéressés à la distribution des zéros de la fonction de partition canonique du système dans le plan complexe. Cette distribution présente des caractéristiques particulières pour des transitions de phase du premier et du deuxième ordre. L. Cassetti et al. [22] ont étudié la topologie de l'espace des phases d'un système présentant une transition. Ils ont montré que cette topologie présente un changement brutal à la transition de phase. Ce changement conduit à deux structures de l'espace des phases non difféomorphiques de part et d'autre de la transition. Notons que, pour l'instant, ces définitions ou caractérisations restent indépendantes les unes des autres. Des études sont en cours pour chercher d'éventuels liens ou différences entre ces descriptions.

#### 5.1.4.b Différenciations microcanonique et canonique

Nous avons vu que les descriptions dans les ensembles microcanonique et canonique donnent les mêmes courbes caloriques  $T(E)$  pour les changements d'état de systèmes macroscopiques. Qu'en est-il pour un système de taille finie ?

Considérons un système fini pour lequel une transition de phase du premier ordre est connue à la limite thermodynamique. Ph. Chomaz et al. [25] ont montré que le signal observé dans l'ensemble canonique peut présenter des particularités différentes de celui issu d'une description microcanonique. Ceci a été mis en évidence pour le changement d'état liquide-gaz décrit dans le cadre du modèle "lattice-gas" (gaz sur réseau) comme cela est montré dans la Figure 5.7. Ce modèle a été adapté pour rendre compte de la fragmentation des noyaux atomiques ce qui explique les valeurs absolues élevées des énergies et températures.

Dans le cadre de la description microcanonique d'un système de taille finie, la courbe calorique  $T(E)$  présente un "back-bending". Dans le cas d'une description canonique, la température du système est fixée et l'énergie peut être introduite de deux manières différentes : on considère soit l'énergie moyenne de la distribution en énergie, soit la valeur la plus probable de la distribution en énergie. En considérant, dans un premier temps, l'énergie moyenne de la distribution en énergie, on observe un comportement monotone de la courbe calorique, avec cependant un changement très net de pente pour la région correspondant à la transition. Si on prend pour définition de l'énergie canonique la valeur la plus probable de la distribution en énergie, un saut en énergie correspondant à la chaleur latente de transition est encore observé, et ce, même pour un système de taille finie (216 particules dans la Figure 5.7). A la limite thermodynamique, l'ensemble de ces traitements (canonique et microcanonique) donnent la même courbe calorique avec un plateau, signature d'une transition de phase du premier ordre.

Ph. Chomaz et F. Gulminelli ont montré qu'une signature importante d'une transition de phase est l'observation de modifications sensibles des caractéristiques du système dans la gamme d'énergie correspondant à la transition. Ainsi, la mise en évidence d'une modification d'un paramètre d'ordre, dont le comportement est équivalent à la limite thermodynamique, est une forte signature d'une transition de phase. Un exemple est donné sur la Figure 5.7 (haut). La distribution en taille des amas donnée par le modèle "lattice-gas" dans le cadre d'une transition liquide-gaz est représentée pour trois énergies très différentes [20,26]. Pour une faible énergie (a), on observe une forme bimodale de la distribution correspondant à un sous-système essentiellement à l'état liquide (existence d'amas de grande taille). Pour une énergie élevée (c), la distribution en taille décroît rapidement (système à l'état gazeux). Enfin, pour une énergie correspondant à la zone de transition (b), il y a alors coexistence des états liquide et gaz. Dans le cas où le système est de taille finie, cette distribution en taille présente une loi de puissance. Le système est alors caractérisé par un comportement critique.

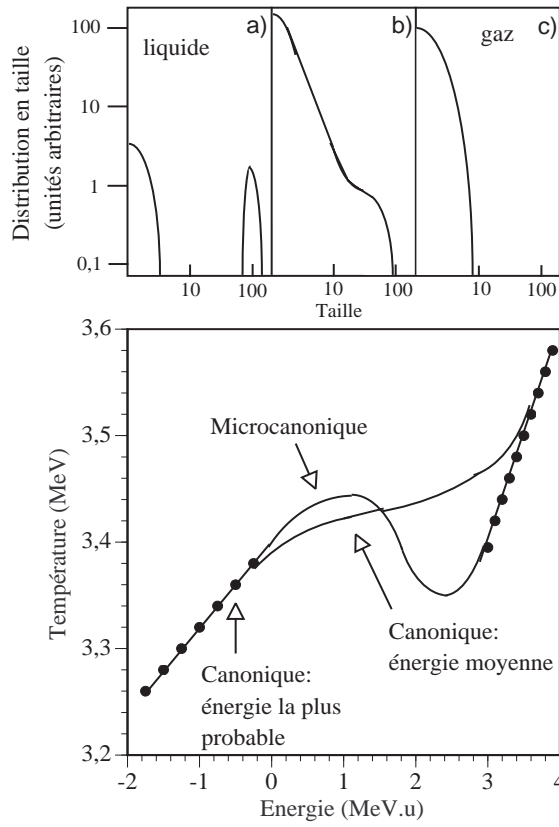


FIG. 5.7: Partie basse : Courbe calorique dans les ensembles microcanonique et canonique, obtenues dans le cadre du modèle "lattice-gas". Partie haute : Distributions en taille des fragments obtenues dans le cas du traitement microcanonique.

#### 5.1.4.c Comportement critique

Un comportement critique a longtemps été associé à un changement d'état thermodynamique du second ordre. Des résultats récents montrent que l'on peut observer, pour un système de taille finie, des comportements critiques dans des conditions autres que celles d'un changement d'état thermodynamique du second ordre. Considérons le diagramme d'état donné par le modèle "lattice-gas" dans le plan densité-température ( $\rho, T$ ) (Figure 5.8). La densité  $\rho$  est définie par le rapport entre le nombre de particules et le nombre de sites dans le réseau. A la limite  $\rho=1$ , l'ensemble des sites sont occupés et le système devient équivalent au modèle de percolation de lien. Pour une grande densité et une faible température un grand nombre de particules sont liées entre elles : on dit que le système est dans l'état liquide. Pour une faible densité et une basse température, les particules sont toutes indépendantes : le système est dans l'état gazeux. Pour une température élevée  $T > T_c$ , on ne peut préciser si le système est dans un état liquide ou gazeux : on parle d'état fluide. Le diagramme d'état ( $\rho-T$ ) est en outre caractérisé par une ligne de séparation des phases. En dessous de cette ligne un grand nombre de particules sont

liées entre elles tandis que les autres sont indépendantes : on parle dans ce cas de coexistence des deux états liquide et gaz.

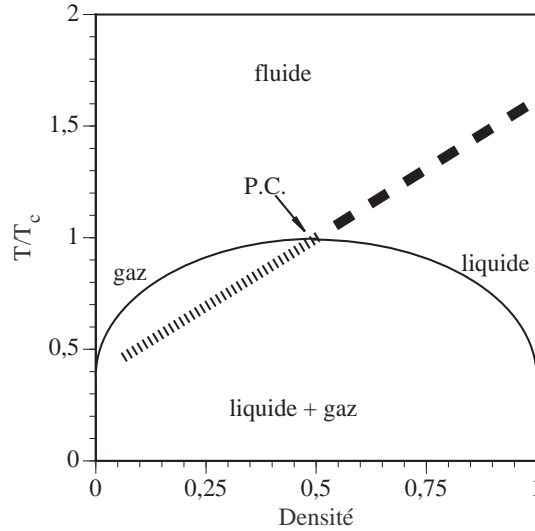


FIG. 5.8: Diagramme d'état du modèle "lattice-gas" dans le plan densité - température (température normalisée à la température critique  $T/T_c$ ). Ligne continue : ligne de séparation des états liquide et gaz. P.C. : point critique. Ligne en pointillés : comportement critique dans la région de coexistence. Ligne discontinue : comportement critique dans l'état fluide.

Pendant longtemps, les comportements critiques ont été associés aux transitions de phase thermodynamique du second ordre. Ainsi l'évolution des distributions a)b)c) de la Figure 5.7 est observée lorsque le système traverse le point critique (PC) du diagramme d'état de la Figure 5.8.

F. Gulminelli et Ph. Chomaz [20] ont montré que, dans la zone de coexistence des deux états, le système fini présentait les signaux d'un comportement critique. En effet, dans la zone matérialisée par la ligne en pointillés sur la Figure 5.8, la distribution en taille des amas présente une loi de puissance. La traversée de cette ligne des hautes vers les basses densités donne lieu à une modification des distributions en taille des amas selon les formes a), b) puis c) de la Figure 5.7. On peut être surpris par l'observation d'un comportement critique pour un changement d'état thermodynamique du premier ordre. En fait, les longueurs de corrélation qui sont faibles dans le cadre d'une transition de phase du premier ordre peuvent néanmoins être du même ordre de grandeur que la taille caractéristique du système proprement dit. Il apparaît alors un phénomène équivalent à celui observé dans le cadre d'une transition de phase du deuxième ordre d'un système de taille infinie, où les longueurs de corrélation divergent et sont alors équivalentes à la taille du système macroscopique. Il faut souligner le fait que cette caractéristique, prédite théoriquement pour une transition du premier ordre, n'est due qu'à la taille finie du système et disparaît à la limite thermodynamique.

On pourrait être tenté de penser, que dans le cadre d'un système de taille finie, l'observation de ces caractéristiques vis-à-vis de la distribution en taille (modification des distributions selon a) b) et c) de la Figure 5.7), met en évidence un changement d'état thermodynamique du premier ou du second ordre. Cependant cette observation n'est pas suffisante. En effet, X. Campi et H. Krivine [29] ont montré, dans le cadre du même modèle (traité dans l'ensemble canonique), que de telles distributions en taille pourraient être observées sans que le système ne subisse un changement d'état thermodynamique. Ceci apparaît pour certaines conditions de densité et de température qui correspondent à une ligne dans le diagramme d'état densité-température (appelée ligne de Kertesz [28]) dans une région correspondant à la phase fluide [29] (représentée en ligne discontinue dans la Figure 5.8). La traversée de cette ligne conduit aux mêmes caractéristiques des distributions en taille que pour la transition du premier ordre thermodynamique. Cependant, il n'y a pas de singularité du potentiel thermodynamique du système : il n'y a donc pas transition de phase thermodynamique.

#### 5.1.4.d Transition solide-liquide des agrégats métalliques

Récemment, M. Schmidt et al. [16] ont présenté la première détermination d'une courbe calorique pour la transition solide-liquide d'un agrégat de sodium composé de 139 atomes ( $\text{Na}_{139}^+$ ). Un faisceau d'agrégats de sodium chargés est produit dans une source et thermalisés par de l'hélium à une température fixée. Après avoir sélectionné une taille d'agrégats incidents (ici 139 atomes) ceux-ci sont irradiés par des photons. Les distributions en taille des photofragments permettent de remonter à l'énergie interne du système. Il devient alors possible d'étudier l'évolution de l'énergie interne de l'agrégat en fonction de la température initiale.

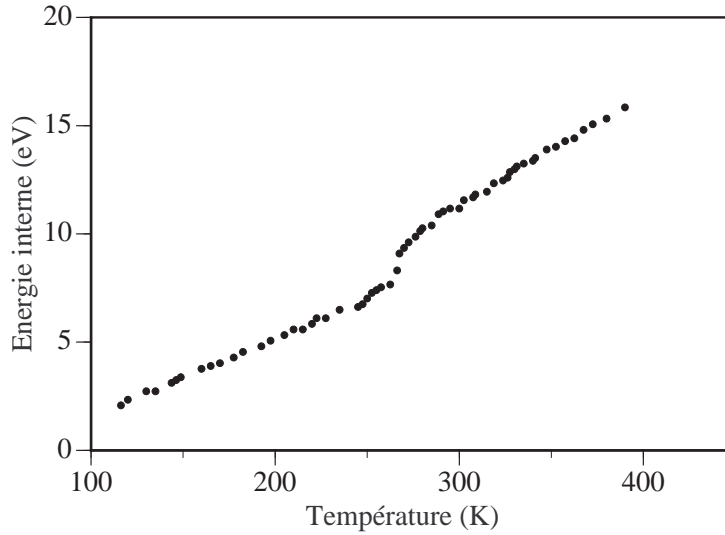


FIG. 5.9: Courbe calorique pour les agrégats métalliques  $\text{Na}_{139}^+$  ; énergie interne du système en fonction de la température du thermostat.

La courbe calorique ( évolution de l'énergie interne en fonction de la température) est reportée sur la Figure 5.9. On constate que l'énergie interne augmente avec la température. Cette variation est linéaire pour les gammes en énergie comprise entre 100 et 250°K et entre 300 et 400°K, mais avec des pentes différentes. Le fait marquant est l'observation d'une rupture de pente entre 250 et 300°K. Cette discontinuité pourrait être associée à un changement d'état solide-liquide au sein de l'agrégat. Signalons de plus que ce groupe vient de mettre en évidence des effets liés à une capacité calorifique négative de l'agrégat pour des températures proches de celle de la transition [30]. Ces résultats mettent notamment en évidence les anomalies de convexité de l'entropie  $S(E)$  prévu par D.H.E. Gross dans le cadre de changement d'état du premier ordre dans des systèmes de taille finie.

#### 5.1.4.e Fragmentation des noyaux atomiques

J. Pochodzalla et al. [31] ont été les premiers à déterminer expérimentalement une relation entre la température d'un noyau atomique excité provenant d'une collision Au+Au à 600 MeV/u et son énergie d'excitation. Pour cela les auteurs ont détecté les fragments résultant des collisions Au+Au. La distribution en masse des fragments chargés et des neutrons a permis de déterminer l'énergie du système excité avant sa fragmentation. Une température a été déduite des rapports isotopiques de l'hélium et du lithium. La relation entre la température isotopique et l'énergie d'excitation donne lieu à la courbe calorique de la Figure 5.10.

Sur cette courbe on observe un plateau qui est la caractéristique d'une transition de phase du premier ordre. A faible énergie d'excitation, il subsiste un noyau avec un grand nombre de nucléons à l'issue de la fragmentation. Par contre, pour des énergies supérieures à 10 MeV par nucléon (températures supérieures à 5 MeV), on observe un régime nucléaire de vaporisation ne donnant lieu qu'à des noyaux de petite taille. Signalons cependant que des travaux ultérieurs basés sur d'autres déterminations de la température ne confirment que partiellement ces résultats [32–34].

Notons que des effets, liés à une capacité calorifique négative, ont également été mis en évidence dans le cas de la fragmentation des noyaux atomiques [35]. Ces résultats complémentaires laissent supposer que la matière nucléaire subit un changement d'état du premier ordre lors de la multifragmentation des noyaux atomiques.

#### 5.1.4.f Le problème de l'équilibre dans le cas de la fragmentation

La détermination d'une courbe calorique relative au phénomène de fragmentation est actuellement beaucoup discutée [36]. A priori, la mesure d'une température n'est justifiée que si le système a atteint l'équilibre statistique. En d'autres termes, l'ensemble des états de l'espace des phases doit être exploré de manière uniforme avant la fragmentation du système. Il est peu probable que ce soit le cas. Aussi, la possibilité d'un équilibre statistique du système



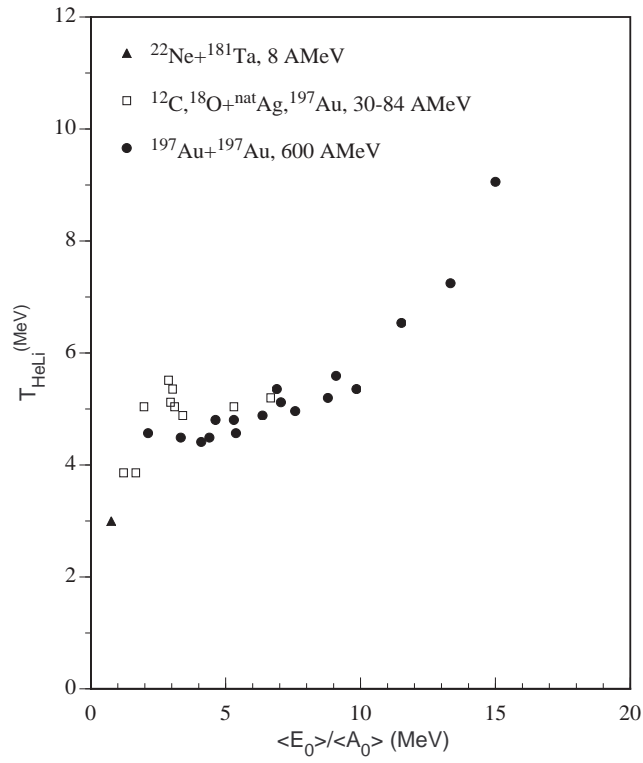


FIG. 5.10: Courbe calorique des noyaux atomiques : dépendance de la température isotopique  $T_{HeLi}$  en fonction de l'énergie d'excitation.

avant l'équilibre de celui-ci fait l'objet de discussions contradictoires. Pour valider l'hypothèse de l'équilibre statistique, l'étude de la distribution angulaire des différents fragments a été effectuée dans le cadre de la fragmentation des noyaux atomiques [32]. Dans le cas d'un équilibre de pré-fragmentation, cette distribution doit être isotrope, mais cette condition qui est nécessaire n'est pas suffisante. Signalons toutefois que l'isotropie de la distribution angulaire des fragments a été observée expérimentalement pour certains types d'événements.

La question de l'équilibre a été également discutée en examinant la dynamique du système. Par exemple, M. Baldo et al. [37] ont réalisé des études dynamiques à partir de modèles de noyaux atomiques. Il a été constaté que dans le cas où la dynamique du système est suffisamment chaotique, la prise en compte des différents canaux de fragmentation couvre uniformément une grande partie de l'espace des phases accessible (pour une énergie d'excitation donnée). Dans le même ordre d'idée, les récents travaux développés par L. Casetti et al. [22] montrent qu'une description statistique du phénomène devient nécessaire du moment que la dynamique du système présente des caractères chaotiques. J. Jellinek et A. Goldberg [38] ont, en outre, montré des correspondances entre des descriptions statistiques et dynamiques pour des systèmes non ergodiques.

Sur la base de ces travaux, de nouvelles hypothèses sont proposées (voir par exemple la page 150 de la référence [7]) de manière à justifier l'analyse statistique dans le cadre du phénomène de fragmentation. Du fait du caractère chaotique de la collision, les états initiaux d'excitation pourraient être différents d'un événement à un autre et donneraient lieu par conséquent à des étapes de relaxation du système chaque fois différentes. Ainsi, pour une gamme d'énergie d'excitation donnée, un événement de fragmentation pourrait correspondre à l'exploration d'une partie de l'espace des phases qui ne serait pas la même d'un événement à un autre. Aussi, pour un nombre d'événements de fragmentation suffisamment important, l'espace des phases pourrait avoir été complètement exploré donnant ainsi "l'impression" d'un équilibre statistique.

Dans le cadre de la fragmentation des agrégats d'hydrogène, il paraît cependant difficilement concevable qu'un équilibre du système avant sa fragmentation ne soit réalisé. Par exemple, il est difficile d'imaginer qu'un agrégat moléculaire multi-ionisé puisse parcourir l'ensemble de l'espace des phases accessible au cours des quelques  $10^{-14}$ s que dure l'étape de relaxation. La répulsion coulombienne doit, sans doute, induire des contraintes vis à vis de l'exploration de l'espace des phases accessible.

Ce problème pourrait être levé en considérant le caractère chaotique du phénomène. En effet, pour une énergie déposée donnée, une toute petite variation des conditions initiales pourrait conduire à des explorations de régions de l'espace des phases très différentes. Ainsi, sur les bases de l'hypothèse proposée précédemment, nous allons présenter une approche destinée à déterminer la courbe calorique liée à la fragmentation des agrégats d'hydrogène. Nous nous intéresserons de manière plus spécifique à la fragmentation de l'agrégat  $H_{27}^+$ . Nous commencerons par effectuer une étude comparative de ce phénomène avec les modèles de percolation avant d'établir la courbe calorique qui lui est associé. Notons que ce système est nettement plus petit (en nombre de constituants) que l'agrégat métallique  $Na_{139}^+$  ou les noyaux atomiques (le noyau d'or est constitué de 79 protons et de 118 neutrons).

## 5.2 Comparaison de la fragmentation des agrégats d'hydrogène avec des modèles de percolation

### 5.2.1 Distribution en taille des amas

Un modèle de percolation de lien cubique avec 27 constituants a été développé afin de pouvoir réaliser une comparaison avec la fragmentation des agrégats d'hydrogène  $H_{27}^+$ . Les distributions en taille des amas sont représentées dans la Figure 5.11 a)b)c) pour des événements générés par le modèle pour différentes probabilités de lien. Ces distributions en taille présentent une forte dépendance avec cette probabilité. Pour une probabilité  $q > q_c$  la distribution en taille présente une structure bimodale avec des amas de grosse et de petite taille. Pour une probabilité de lien proche de la probabilité  $q_c = 0.3$ , une grande diversité d'amas est créée, ce qui donne lieu à une distribution en taille en loi de puissance. Enfin, pour des probabilités de lien faibles et inférieures à  $q_c$ , les amas sont seulement de petites tailles. Il s'avère que ces distributions sont très proches de celles obtenues pour le modèle de Fisher et de celles découlant des calculs du modèle "lattice-gas" (Figure 5.7).

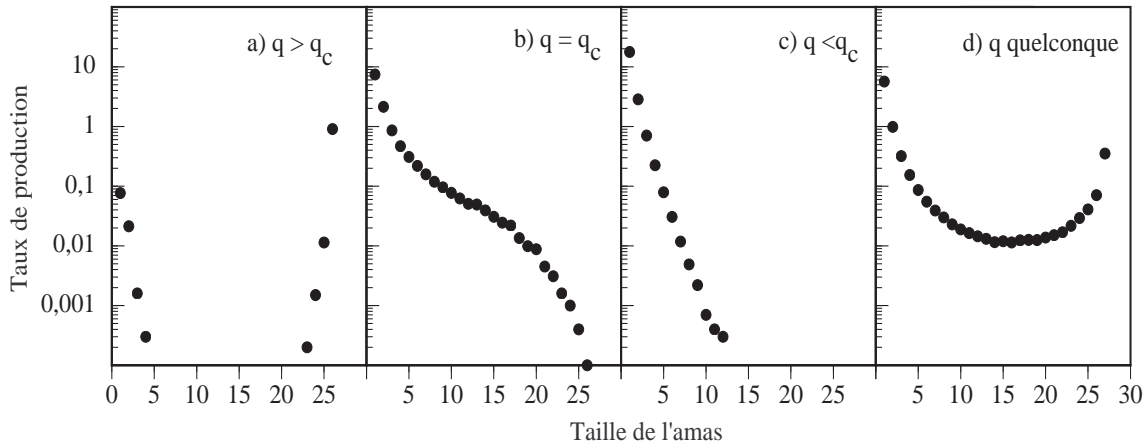


FIG. 5.11: Distributions en taille des amas obtenues pour le modèle de percolation de lien cubique à 27 constituants.

Par analogie avec le modèle de percolation, nous pourrions considérer les noyaux de l'agrégat comme un ensemble d'éléments qui occupent des positions données dans l'espace. Dans ce contexte, les noyaux sont reliés entre eux moyennant des liens actifs. Intuitivement, nous pouvons considérer que le nombre de ces connexions actives décroît lorsque la collision devient forte.

A ce stade, il serait tentant d'examiner l'évolution des moments  $M_2$  des événements de fragmentation en fonction de la multiplicité de ces événements par analogie avec les résultats des travaux présentés sur les Figures 5.4 et 5.5. Cependant, l'étude théorique des moments et des

distributions d'amas de percolation présentée précédemment nécessite de moyenner les moments et les multiplicités sur des types très particuliers d'événements qui correspondent à une valeur de la probabilité de lien  $q$  bien définie et non accessible à priori expérimentalement. Si un comportement critique analogue à celui d'une transition de percolation caractérise la fragmentation des agrégats d'hydrogène, alors seule une partie des événements observés expérimentalement correspond à la fragmentation du système aux alentours d'un point critique. Or, dans un jeu de données, l'ensemble des événements peut être représenté et la distribution en taille peut perdre les caractéristiques observées pour le comportement critique ( $q=q_c$ ). Cette problématique est représentée dans la Figure 5.11 d) dans le cadre du modèle de percolation cubique à 27 constituants. La distribution en taille des amas correspond à 50 000 "événements" obtenus pour des probabilités de lien tirées de manière aléatoire (ce qui rend ces événements équivalents aux données expérimentales). Cette distribution présente une forme en U. Les "événements" correspondant à la probabilité critique de lien sont mélangés avec tous les autres. Il s'en suit la perte de la loi de puissance sur toute la gamme de taille d'amas. Cependant une trace de ce comportement persiste dans la distribution en taille pour les amas de petite taille.

Notons que cette forme de distribution en taille (d) est très similaire à celle observée pour la distribution en taille de l'ensemble des fragments chargés résultant de la fragmentation des agrégats d'hydrogène. Une telle similitude incite à pousser plus loin la comparaison avec le modèle de percolation pour mettre en évidence un éventuel comportement critique.

### 5.2.2 Etude des corrélations entre la taille du plus gros fragment et la multiplicité

Le problème mentionné précédemment sur l'indétermination expérimentale de la probabilité de lien  $q$  a été rencontré auparavant en physique nucléaire lors de l'étude de la fragmentation des noyaux atomiques. Pour caractériser le comportement critique (sans avoir les informations sur la distance par rapport au point critique), X. Campi [39] a proposé de faire une analyse événement par événement qui nécessite de connaître les tailles de l'ensemble des fragments pour chacun des événements. Cette analyse repose sur l'observation de corrélations entre différentes grandeurs (corrélation entre la taille du plus gros fragment et la multiplicité, corrélations entre moments de la distribution en taille, étude de la grandeur  $\gamma_2$ ).

Nous nous limiterons dans ce mémoire à présenter les résultats de l'étude des corrélations entre la taille moyenne du plus gros fragment ( $\langle P_{max} \rangle$ ) et la multiplicité en fragments des événements de fragmentation. Ce paramètre  $P_{max}$  présente en effet plusieurs caractéristiques intéressantes. C'est d'une part une grandeur fondamentale dans le sens où c'est le paramètre d'ordre de la transition de percolation de lien. C'est d'autre part, une grandeur qui correspond, pour la fragmentation des agrégats d'hydrogène, à la taille moyenne de l'agrégat résiduel pour un nombre de fragments donné. Notons que cette grandeur a été utilisée dans l'étude de la relaxation

de l'agrégat qui a été présentée dans le chapitre précédent (paragraphe 4.3.2). Soulignons que les études des corrélations entre moments [40, 41] et du  $\gamma_2$  [42] conduisent aux mêmes conclusions.

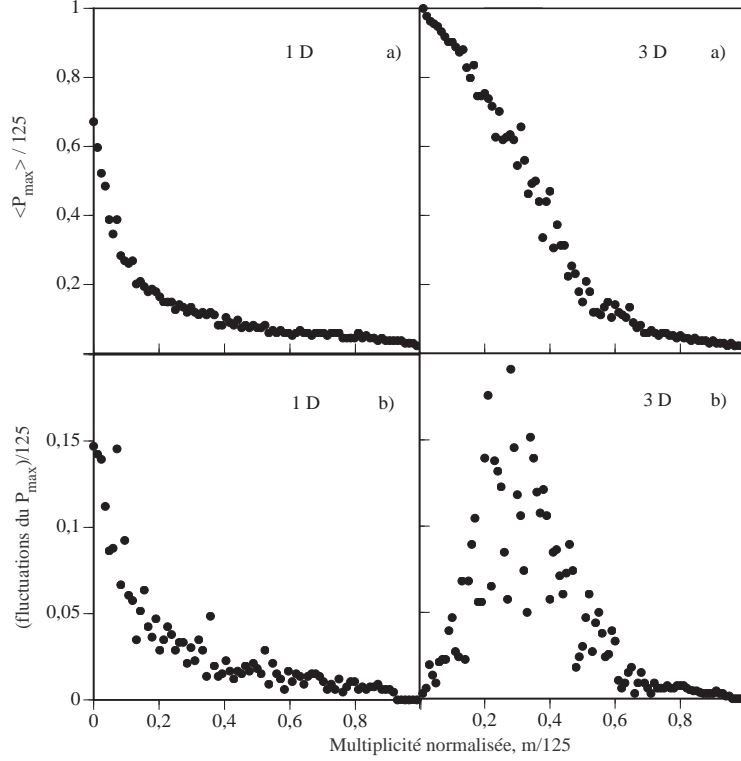


FIG. 5.12: Taille moyenne du plus gros fragment ( $P_{max}$ ) et sa fluctuation ( $\sqrt{(\langle P_{max}^2 \rangle - \langle P_{max} \rangle^2)}$ ) en fonction de la multiplicité en nombre de fragments pour le modèle de percolation de lien à une et trois dimensions. Les différentes grandeurs sont normalisées sur la taille du système (125 constituants).

X. Campi [39] a montré que les corrélations entre la taille moyenne du plus gros fragment ( $\langle P_{max} \rangle$ ) et la multiplicité en nombre de fragments des événements de fragmentation pouvait donner une signature d'un comportement critique. Si l'on compare à l'étude du moment  $M_2$  présentée dans la partie précédente, la multiplicité est cette fois ci fixée indépendamment de la probabilité de lien (c'est-à-dire de la nature des événements) et la taille du plus gros fragment est moyennée sur l'ensemble des événements ayant une même multiplicité. X. Campi a montré que les dépendances du  $\langle P_{max} \rangle$  et de ses fluctuations avec la multiplicité sont différentes selon la présence ou non d'un comportement critique.

Nous avons reporté dans la Figure 5.12 a), l'évolution de la taille moyenne du plus gros amas en fonction de la multiplicité dans le cadre de la simulation de systèmes percolants à une et trois dimensions et contenant 125 constituants. On remarque pour le système à trois dimensions (caractérisé par un comportement critique contrairement au système à une dimension) un épaulement, qui n'apparaît pas dans le cas du système à une dimension. La décroissance de

$\langle P_{max} \rangle$  avec la multiplicité est plus rapide dans le cadre du modèle ne présentant pas de comportement critique.

Sur la Figure 5.12 b) sont représentées les fluctuations de la taille du plus gros fragment autour de la taille moyenne. Pour un système à une dimension, ces fluctuations sont importantes pour une faible multiplicité, mais diminuent rapidement avec celles-ci. Pour un système à trois dimensions, les fluctuations deviennent prépondérantes pour une multiplicité (normalisée à la taille du système) de l'ordre de 0.25.

Comparer la fragmentation des agrégats d'hydrogène avec le modèle de percolation de lien nécessite de connaître l'ensemble des fragments produits pour déterminer la multiplicité en fragments pour chaque événement. Or, à partir de l'étude des canaux de destruction des entités moléculaires  $H_2$  et  $H_3^+$  réalisée auprès de l'accélérateur SAMES (Tableaux 3.2, 3.3, 3.4), il est possible de déterminer la nature et le nombre de l'ensemble des fragments dans chaque événement de fragmentation des agrégats d'hydrogène induit par une collision avec un atome d'hélium à 60 keV/u. Cette méthode a été développée dans la partie 4.3.3. Sur la Figure 5.13 sont reportés les deux types de corrélation ( $\langle P_{max} \rangle$  et la fluctuation du  $P_{max}$  en fonction de la multiplicité  $m$  (représentés par des cercles pleins)) pour 29 041 événements de fragmentation résultant d'une interaction entre l'agrégat  $H_{27}^+$  et une cible d'hélium.

Les résultats expérimentaux montrent que la taille moyenne du plus gros fragment,  $\langle P_{max} \rangle$  décroît lorsque la multiplicité  $m$  augmente et qu'une rupture de pente apparaît pour une multiplicité  $m=13$ . En parallèle, on observe un maximum des fluctuations pour la multiplicité  $m=5$  avec une amplitude de l'ordre de 1.5. Notons qu'un comportement équivalent est observé pour tous les agrégats d'hydrogène de tailles comprises entre 9 et 31 u.a. De plus, des corrélations semblables ont été observées pour la fragmentation de l'agrégat  $H_{25}^+$  induite par collision avec un agrégat de fullerène [43].

Dans le but de simuler un comportement critique dans un système fini, un modèle de percolation de lien à trois dimensions avec le même nombre de sites (c'est-à-dire un système cubique avec 27 constituants ( $3*3*3$ )) a été développé [12]. Dans une première étape, des "événements de fragmentation" ont été créés pour différentes probabilités de lien  $q$  entre 0 et 1 avec des pas de 0.01 en créant 10000 "événements de fragmentation" pour chacun des pas. Dans une deuxième étape, le programme détermine la valeur moyenne du plus gros amas pour une multiplicité donnée. Les corrélations pour  $\langle P_{max} \rangle$  et ses fluctuations en fonction de la multiplicité  $m$  sont représentées dans la Figure 5.13 par des triangles. On peut tout d'abord constater un accord qualitatif de la forme générale des courbes entre les données expérimentales et celles calculées pour le modèle de percolation à 3 dimensions. Ces considérations, en plus de la loi de puissance observées pour la distribution en taille, sont des preuves supplémentaires

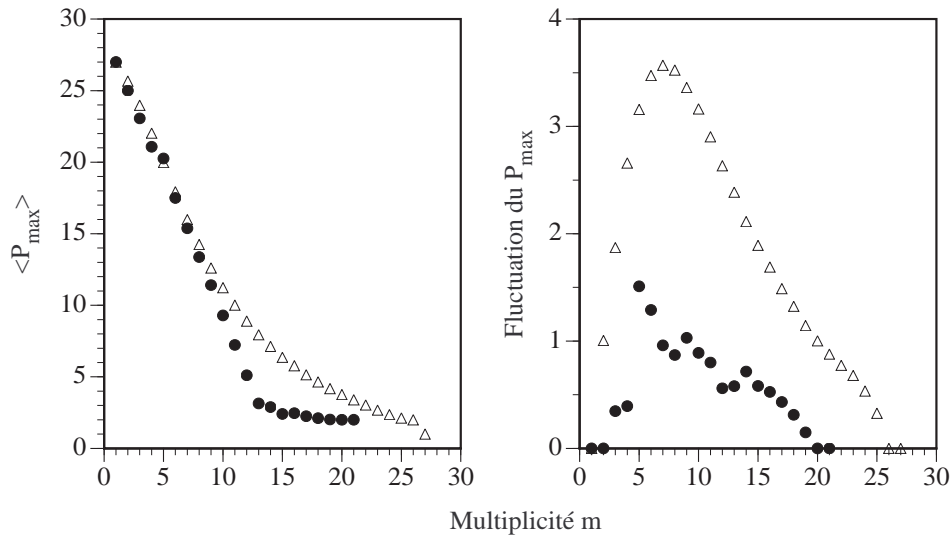


FIG. 5.13: Comparaison de la fragmentation de l'agrégat  $H_{27}^+$  induite par collision atomique à 60 keV/u (cercle plein) et les résultats du modèle de percolation de lien à trois dimensions à 27 constituants (triangle ouvert). a) taille moyenne du plus gros fragment,  $P_{\max}$  en fonction de la multiplicité  $m$ ; b) fluctuation du  $P_{\max}$  définie par  $\sqrt{(\langle P_{\max}^2 \rangle - \langle P_{\max} \rangle^2)}$  en fonction de la multiplicité de l'événement (triangle vide).

d'un comportement critique dans la fragmentation des agrégats d'hydrogène. Ces constatations sont de plus étayées par le fait que les calculs obtenus pour le modèle de percolation de lien à 1 dimension donnent des résultats qualitativement différents (décroissance rapide du  $\langle P_{\max} \rangle$  avec la multiplicité et absence d'un pic pour les fluctuations du  $P_{\max}$ ).

Il est intéressant de noter qu'il existe d'autres jeux de données expérimentales permettant d'effectuer une analyse équivalente à celle précédemment présentée. Une première série de données (environ 400 événements) est issue de l'analyse en charge des fragments provenant de noyaux d'or (1 GeV/u) bombardant une émulsion [44]. Les données présentent un comportement similaire à celui observé pour les agrégats d'hydrogène et le modèle de percolation de lien à trois dimensions [39, 45]. Il faut cependant mentionner, comme le signale A.R. De Angelis et al. [45] que ces résultats peuvent être altérés par des événements de faible multiplicité qui sont plus facilement détectables que les événements de forte multiplicité. L'analyse a en effet été effectuée pour des événements où l'ensemble des 79 protons du noyau d'or ont été détectés. Contrairement au cas précédent, l'analyse portant sur la fragmentation des agrégats prend en compte l'ensemble des événements.

En réalisant une analyse du même type, A. Bonasera [46] a récemment comparé ces deux systèmes expérimentaux (noyau d'or [47] et agrégat d'hydrogène  $H_{25}^+$  [43]). Il a trouvé des résultats similaires entre les données expérimentales des événements de fragmentation (Figure 5.14).

Pour réaliser cette étude comparative, l'auteur a normalisé les multiplicités en fragments sur la multiplicité correspondant au maximum des fluctuations du  $P_{max}$ . D'autre part, il a normalisé la valeur moyenne du plus gros fragment sur la taille initiale du système. Enfin, les maxima des deux fluctuations du  $P_{max}$  ont été ramenés à une même valeur. Ces comportements équivalents pour des systèmes physiques aussi différents (noyau atomique et agrégat moléculaire) laissent supposer qu'il peut exister une certaine universalité dans les phénomènes de fragmentation.

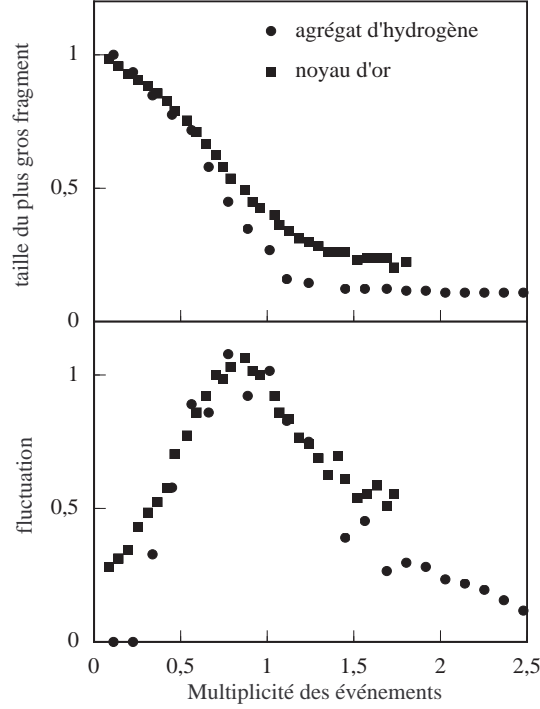


FIG. 5.14: Taille du plus gros fragment et sa fluctuation en fonction de la multiplicité pour des collisions entre noyaux d'or (carrés) et entre agrégats d'hydrogène  $H_{25}^+$  et de fullerène (cercles).

### 5.2.3 Modèle de percolation avec deux types de liaison

Les accords qualitatifs observés entre la fragmentation des agrégats d'hydrogène et le modèle de percolation ne sont cependant pas exempts de différences notables. On constate en effet sur la Figure 5.13, que la taille moyenne du plus gros fragment  $\langle P_{max} \rangle$  obtenue à partir des données expérimentales décroît plus rapidement avec la multiplicité en fragment que le  $\langle P_{max} \rangle$  déduit du modèle de percolation. De plus aucune rupture de pente n'est observée dans ce dernier cas. En outre, l'amplitude de la fluctuation du  $P_{max}$  est plus petite dans le cas des données expérimentales (de l'ordre de 1.5) que dans celui du modèle de percolation (proche de 3.6).

Dans le but de trouver l'origine de ces différences, nous avons développé un nouveau modèle de percolation qui tient compte de la spécificité des liaisons au sein des agrégats d'hy-



drogène [48, 49]. En effet une des caractéristiques majeures de ces agrégats moléculaires est la coexistence de deux types de liaison assurant la cohésion du système ; d'un côté les interactions intramoléculaires pour les molécules de dihydrogène et l'ion moléculaire  $H_3^+$  (liaison covalente, énergie de liaison de 4 à 5 eV, distance d'équilibre entre noyaux  $r_{eq}=0.74$  Å), de l'autre des liaisons intermoléculaires entre les constituants de l'agrégat (liaisons ion-dipôle ou dipôle-dipôle, énergie de liaison de l'ordre de 0.1 eV, distance d'équilibre entre molécules  $r_{eq}=1.8$  Å pour  $H_3^+(H_2)_3$ ) [50, 51].

A partir de ces considérations, nous avons développé un nouveau modèle de percolation (avec deux types de liaison) dans le but de prendre en compte la présence d'au moins deux types d'interaction dans l'agrégat moléculaire d'hydrogène. Nous avons considéré l'agrégat  $H_{27}^+$  (qui est équivalent à  $H_3^+(H_2)_{12}$ ) qui a été modélisé par un système avec deux types de lien de probabilité  $q_{co}$  et  $q_{id}$  représentant des liaisons fortes ( $q_{co}$ , liaison covalente) et des liaisons faibles ( $q_{id}$ , liaison ion-dipôle). Par analogie avec l'agrégat d'hydrogène  $H_{27}^+$ , le modèle ainsi constitué comprend 15 liaisons fortes (3 liaisons covalentes pour le coeur ionique  $H_3^+$  et une associée à chacune des 12 molécules de dihydrogène de l'agrégat) et 12 liaisons faibles associées à chacune des interactions ion-dipôle entre le coeur ionique  $H_3^+$  et les molécules de dihydrogène. Signalons que dans cette nouvelle approche, nous ne considérons pas les interactions dipôle-dipôle entre les molécules. Cela pourrait toutefois faire l'objet de développements ultérieurs.

Nous allons déterminer une relation liant les deux probabilités  $q_{co}$  et  $q_{id}$  en considérant d'une part la spécificité des agrégats moléculaires, d'autre part l'équilibre statistique du système. Pour cela, on étudie un système thermodynamique constitué de ces deux types de liaison (liaison forte d'énergie  $E_{co}$  et liaison faible d'énergie  $E_{id}$ ) dans un thermostat de température  $T$ . Dans l'agrégat d'hydrogène l'énergie de liaison  $E_{co}$  pour une interaction covalente est environ quarante fois plus importante que l'énergie  $E_{id}$  correspondant à une interaction ion-dipôle. Dans l'ensemble canonique la probabilité d'activation  $q_{co}$  d'une liaison forte peut être écrite sous la forme :

$$q_{co} = 1 - \exp\left(-\frac{E_{co}}{kT}\right) \quad (5.14)$$

De même, la probabilité d'activation  $q_{id}$  d'une liaison faible s'écrit :

$$q_{id} = 1 - \exp\left(-\frac{E_{id}}{kT}\right) \quad (5.15)$$

En éliminant la température à partir des équations (5.14) et (5.15), on trouve la relation liant les deux probabilités  $q_{co}$  et  $q_{id}$  :

$$q_{id} = 1 - \exp\left(\left(\frac{E_{id}}{E_{co}}\right)\ln(1 - q_{co})\right) \quad (5.16)$$

Les "événements" sont générés de la même manière que dans le modèle de percolation précédent. Ainsi, nous avons mené des calculs pour des probabilités  $q_{co}$  comprises entre 0 et 1 avec un pas de 0.01 (10000 événements générés pour chaque pas) en calculant auparavant la probabilité

d'activation des liens faibles  $q_{id}$  avec la relation (5.16) en considérant  $E_{co}=40E_{id}$ .

Dans la Figure 5.15 sont représentées les corrélations entre  $\langle P_{max} \rangle$  et la multiplicité des événements générés à partir de ce nouveau modèle de percolation (carrés). Un très bon accord pour la décroissance du  $\langle P_{max} \rangle$  avec la multiplicité est observé entre les données expérimentales ( $H_{27}^+-He$ ) et ce nouveau modèle de percolation. On observe en particulier une rupture de pente pour la multiplicité  $m=13$ . De plus, un maximum des fluctuations du  $P_{max}$  est également observé avec une amplitude du même ordre de grandeur que dans le cas des données expérimentales (proche de 1 dans le cas du modèle de percolation avec deux types de lien et de l'ordre de 1.5 pour les données expérimentales).

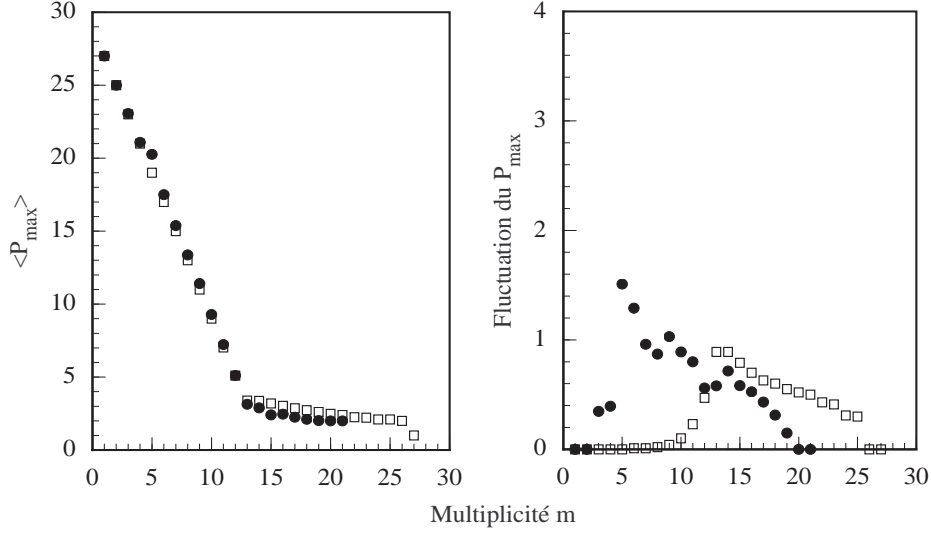


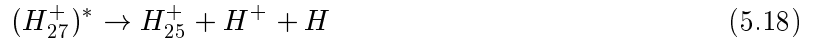
FIG. 5.15: Comparaison de la fragmentation des agrégats  $H_{27}^+$  (cercles) et les résultats donnés par le modèle de percolation avec deux types de lien (carrés) : étude de la taille moyenne du plus gros fragment  $P_{max}$  et sa fluctuation en fonction de la multiplicité.

Cependant, les maxima de la fluctuation du  $P_{max}$  sont localisés pour des valeurs différentes de la multiplicité :  $m=5$  dans le cas de la fragmentation des agrégats d'hydrogène  $H_{27}^+$  et  $m=13, 14$  dans le cas du modèle de percolation avec deux types de liaison.

Pour déterminer l'origine de cette différence, examinons la nature des événements correspondant à une multiplicité égale à  $m=3$ . Pour cette multiplicité, 98 % des données expérimentales correspondent à des événements de perte de deux molécules de dihydrogène :



tandis que 2 % des données correspondent à l'excitation électronique dans un état d'ionisation dissociatif d'une molécule de dihydrogène selon le canal  $H^+ + H$  :



La présence de ces deux canaux de fragmentation pour une multiplicité en fragment égale à 3 conduit à deux valeurs différentes du  $P_{max}$  (respectivement 23 et 25 u.a.) et par conséquent à une fluctuation non nulle de cette grandeur. Dans le modèle de percolation, l'ensemble des événements correspondant à une multiplicité en fragments égale à 3 unités est associé à l'inactivation de deux liaisons faibles et par conséquent est analogue aux événements de perte de molécules (équation 5.17). De manière plus générale, il n'y a pas d'événements générés dans lesquels une liaison forte est brisée sans que l'ensemble des liaisons faibles le soient. Cette différence de comportement entre le modèle et les agrégats moléculaires d'hydrogène est à l'origine des différences observées pour de faibles multiplicités. Ces différences de comportement s'atténuent cependant pour de plus grandes multiplicités où les canaux avec destruction de liaisons fortes deviennent possibles.

#### 5.2.4 Conclusion

Le modèle de percolation de lien à trois dimensions présente un comportement critique qui persiste pour un système de taille finie. De par sa simplicité, c'est un très bon modèle pour une première approche pour une étude statistique de la fragmentation des agrégats d'hydrogène.

Les corrélations entre la multiplicité et la taille moyenne du plus gros fragment et ses fluctuations sont de bons indicateurs pour savoir s'il y a présence ou non d'un comportement critique [39]. Dans le cas des agrégats d'hydrogène  $H_n^+$ , la valeur moyenne du plus gros fragment  $\langle P_{max} \rangle$  présente une décroissance assez lente avec la multiplicité. On observe de plus un maximum des fluctuations du  $P_{max}$  pour les événements de multiplicité de l'ordre de 5 fragments. Ces comportements sont analogues à ceux observés pour le modèle de percolation de lien à trois dimensions. Ces observations constituent une signature supplémentaire de l'existence d'un comportement critique dans la fragmentation des agrégats d'hydrogène. Ce résultat est à associer avec d'autres observations telles que les lois d'échelles et les lois de puissance.

Cependant, des différences par rapport à un modèle purement géométrique et homogène apparaissent. L'introduction de deux liaisons dans le modèle de percolation rend mieux compte des corrélations entre  $\langle P_{max} \rangle$  et la multiplicité en fragment. Ce nouveau modèle a été développé à partir de caractères spécifiques aux agrégats moléculaires et de l'hypothèse d'un équilibre statistique avant la fragmentation. Malgré cela, le modèle ne reproduit pas les résultats de l'analyse des données expérimentales en ce qui concerne les fluctuations du  $P_{max}$ . Cela est dû à la particularité de la relaxation des agrégats moléculaires excités pour lesquels le dépôt d'une grande quantité d'énergie n'induit pas systématiquement la fragmentation de l'agrégat en un grand nombre de fragments.

## 5.3 Fragmentation d'agrégats d'hydrogène et changement d'état thermodynamique

La comparaison du modèle de percolation avec la fragmentation des agrégats d'hydrogène laisse supposer l'existence d'un comportement critique. Cependant, les différences notables observées au cours de l'étude comparative montrent que la fragmentation ne peut être interprétée seulement comme une transition de percolation. Compte tenu des résultats présentés dans la première partie de ce chapitre, se pose maintenant la question de savoir s'il existe un lien entre ce comportement critique et un éventuel changement d'état thermodynamique. Pour cela nous allons nous attacher à déterminer la courbe calorique rattachée à la fragmentation des agrégats d'hydrogène.

La construction de cette courbe nécessite de connaître d'une part l'énergie d'excitation de l'agrégat pour chaque événement de fragmentation, d'autre part la température du système pour une énergie d'excitation donnée. L'énergie sera obtenue pour chaque événement de fragmentation à partir de l'identification des excitations électroniques ou vibrationnelles donnant lieu aux fragments observés. La température sera déterminée à partir de la distribution en taille des agrégats résiduels pour une gamme d'énergie d'excitation donnée.

### 5.3.1 Energie d'excitation dans l'étape de collision

#### 5.3.1.a Estimation de l'énergie

Dans un premier temps nous allons déterminer pour chacun des canaux de fragmentation, la quantité d'énergie déposée dans l'étape de collision. Après cette étape, l'agrégat excité est isolé et l'énergie totale du système reste constante. Nous estimons l'énergie nécessaire pour la production des différents fragments (autre que des molécules de dihydrogène) observés dans un événement donné. On considère que cette énergie est l'énergie interne de l'agrégat excité avant la fragmentation de celui-ci.

Cette méthode s'appuie sur les résultats du chapitre précédent. Au cours de l'étape de collision, l'atome d'hélium interagit avec certaines molécules de l'agrégat, ce qui conduit généralement à leur destruction (dissociation ou ionisation avec ou sans dissociation). A la suite de cette étape, le système est isolé et l'énergie totale du système n'évolue plus. Aussi, en déterminant quelles ont été les excitations (électroniques ou vibrationnelles) de ces molécules au cours de l'étape de collision, il est possible de remonter à l'énergie déposée par l'atome d'hélium. Après identification des fragments obtenus, on identifie les excitations qui ont pu occasionner leur production. L'identification des états d'excitation, et l'estimation des énergies qui leur correspondent sont réalisées en considérant les courbes de potentiel de la molécule de dihydrogène. L'analyse présentée dans le chapitre 3 (§ 3.4.4) montre que, pour une grande vitesse relative de collision, il faut considérer des transitions de Franck-Condon entre l'état fondamental de la molécule et

l'état excité.

Nous rappelons que ce travail est le prolongement de l'étude de l'étape de relaxation de l'agrégat à la suite d'une excitation d'au moins une molécule de  $H_2$ . En cela, nous ne traiterons pas dans la suite de ce chapitre, les événements de fragmentation associés à une excitation du coeur ionique  $H_3^+$  de l'agrégat pendant l'étape de collision. La relaxation de ce système excité conduit systématiquement à la destruction de l'agrégat en fragments de petite taille.

Afin de décrire le principe de la méthode, considérons l'exemple de la Figure 5.16 relative à un canal de fragmentation de l'agrégat  $H_{27}^+$  excité. Dans une première étape, nous déterminons par une méthode analogue à celle exposée dans le précédent chapitre, les probabilités des excitations électroniques sur les molécules de l'agrégat associées au canal de fragmentation considéré. Dans le cas présent, ce canal est caractérisé par la présence d'un agrégat résiduel de taille p, d'un ion moléculaire  $H_2^+$ , de deux protons et de fragments neutres (qui ne peuvent être que des molécules de dihydrogène ou des atomes d'hydrogène).

$(H_{27}^+)^* \longrightarrow$	$H_p^+ + H_2^+ + 2H^+ + \text{neutres}$	
	$(H_2^+), (2H^+)$	51.7 %
	$(H_2^+), (2H^+), (2H)$	6.2 %
	$(H_2^+), (H^+ + H), (H^+ + H)$	28.9 %
	$(H_2^+), (2H^+), (2H), (2H)$	1.3 %
	$(H_2^+), (H^+ + H), (H^+ + H), (2H)$	11.9 %

FIG. 5.16: Probabilité des excitations électroniques associées au canal de fragmentation donné

Les différentes excitations possibles correspondant à ce canal sont représentées sous l'équation générale de l'événement considéré en précisant (entre parenthèses) l'état final des molécules excitées. On considère que le nombre maximal de molécules excitées par l'atome d'hélium est de quatre. Soulignons que dans le chapitre 4 (§4.3.2.a et §4.3.3.b) nous avons fait l'hypothèse qu'au maximum 3 molécules étaient touchées par l'atome d'hélium au cours de l'étape de collision. Dans une première étape, c'est avec cette hypothèse qu'avait été réalisée cette analyse. Dans une deuxième étape, nous avons considéré une hypothèse plus fine (4 molécules touchées au plus). Signalons que les résultats présentés ne dépendent pas de l'hypothèse retenue. A partir des valeurs des sections efficaces des canaux de destruction de la molécule de dihydrogène mesurées auprès de l'accélérateur SAMES (Tableau 3.4) et en utilisant la même procédure que celle qui a été développée en §4.3.2.a et §4.3.3.b, on attribue les probabilités d'obtenir ces différentes excitations. Ces probabilités sont données, à titre indicatif, pour chacune des excitations de la

Figure 5.16.

Il faut maintenant associer, à chacun de ces canaux d'excitation, l'énergie nécessaire à chacune des transitions considérées. Les énergies que nous avons prises pour les différentes transitions de Franck-Condon associées à une molécule de dihydrogène initialement dans son état fondamental ( $X^1\Sigma_g^+$ ) sont les suivantes :

$$\begin{aligned}
 H_2(X^1\Sigma_g^+) &\rightarrow H + H \quad (b^3\Sigma_u^+) \quad 10.3 \text{ eV} \\
 &H_2^+ \quad (X^2\Sigma_g^+) \quad 15.7 \text{ eV} \\
 &H^+ + H \quad ({}^2\Sigma_u^+) \quad 33 \text{ eV} \\
 &H^+ + H \quad (2p\pi_u) \quad 38.2 \text{ eV} \\
 &H^+ + H \quad (2s\sigma_g) \quad 40 \text{ eV} \\
 &H^+ + H \quad (3d\sigma_g) \quad 43 \text{ eV} \\
 &H^+ + H^+ \quad 50 \text{ eV}
 \end{aligned} \tag{5.19}$$

Nous avons considéré plusieurs états d'excitation pour le canal d'ionisation dissociative de la molécule de dihydrogène en  $H^+ + H$ . C'est le canal pour lequel une plus grande diversité d'états d'excitation est observée sur les courbes d'énergie potentielle. Les énergies correspondant à ces quatre états d'excitation électronique ont été attribuées de manière équiprobable. Ainsi, pour l'événement de fragmentation considéré (Figure 5.16) on peut attribuer une énergie interne avec une probabilité qui est donnée dans le Tableau 5.1.

Compte tenu de l'étude effectuée dans le chapitre précédent (§4.3.3.b), notons que pour les événements correspondant à la perte de quelques molécules de dihydrogène nous avons supposé qu'une molécule de dihydrogène pouvait être excitée dans un état vibrationnel (non dissociatif) de  $X^1\Sigma_g^+$ . Nous avons alors associé à ce type de canal une énergie d'excitation de 2 eV.

La production de l'ion moléculaire  $H_3^+$  ( $\alpha > 0$  dans le formalisme du chapitre précédent) est associée à la réactivité intra-agrégat entre l'ion moléculaire  $H_2^+$  et une autre molécule de l'agréat. Aussi, pour les événements où il y a production d'ions moléculaires  $H_3^+$ , l'énergie d'excitation qui a été prise en compte est celle de l'excitation d'une molécule de dihydrogène dans l'état d'ionisation  $H_2^+$ . Cette analyse a été réalisée pour l'ensemble des canaux de fragmentation des agrégats d'hydrogène de taille comprise entre 15 et 31 u.a. Notons que 71 réactions différentes ont été considérées (dont seulement 5 sont reportées dans la Figure 5.16).

### 5.3.1.b Distribution en taille des fragments chargés

L'estimation de l'énergie d'excitation pour les différents événements de fragmentation apporte de nouvelles perspectives d'analyse relatives à l'étude de la relaxation du système excité. Il est par exemple possible de déterminer l'évolution des distributions en taille de l'agréat

Etat d'excitation des molécules de H <sub>2</sub>	Energie d'excitation (eV)	Probabilité
(H <sub>2</sub> <sup>+</sup> ), (2H <sup>+</sup> )	65.7	51.7%
(H <sub>2</sub> <sup>+</sup> ), (2H <sup>+</sup> ), (2H)	76	56.2%
(H <sub>2</sub> <sup>+</sup> ), (H <sup>+</sup> +H), (H <sup>+</sup> +H)	81.7	1.8%
	86.9	3.6%
	88.7	3.6%
	91.7	3.6%
	92.1	1.8%
	93.9	3.6%
	95.7	1.8%
	96.9	3.6%
(H <sub>2</sub> <sup>+</sup> ), (H <sup>+</sup> +H), (H <sup>+</sup> +H), (2H)	98.7	3.6%
	101.7	1.8%
	86.3	1.3%
	92	0.7%
	97.2	1.5%
	99	1.5%
	102	1.5%
	102.4	0.7%
(H <sub>2</sub> <sup>+</sup> ), (H <sup>+</sup> +H), (H <sup>+</sup> +H), (2H)	104.2	1.5%
	106	0.7%
	107.2	1.5%
	109	1.5%
	112	0.7%

TAB. 5.1: Energie des différents états d'excitation donnant lieu à la fragmentation de l'agrégat H<sub>27</sub><sup>+</sup> selon le canal donné par la Figure 5.16

résiduel en fonction de l'énergie d'excitation. Pour cela on considère les événements de fragmentation dans une gamme d'énergie de largeur de 10 eV. La Figure 5.17 présente les distributions en taille des fragments, pour l'agrégat incident H<sub>27</sub><sup>+</sup>, et ce, pour 8 gammes d'énergie différentes. La valeur moyenne en énergie de ces événements correspondant à chacun des domaines est donnée (valeur entre crochet). L'énergie d'excitation couvre un large domaine si on considère l'ensemble des événements de fragmentation. Elle est de quelques eV pour les énergies les plus faibles et elle atteint une centaine d'eV pour les plus fortes. On constate que la forme des distributions en taille dépend très fortement de l'énergie déposée.

Pour les faibles dépôts d'énergie (inférieurs à 15 eV), la distribution en taille des agrégats résiduels présente une forme en U. Pour les dépôts d'énergies intermédiaires (compris entre 15 et 80 eV), la distribution en taille présente un aspect linéaire en échelle log-log, ce qui constitue la signature d'une loi de puissance pour ce système de petite taille. Dans cette gamme en énergie, on observe deux caractéristiques surprenantes : d'une part, la forme de la distribution en taille évolue très peu avec l'énergie, d'autre part, il est toujours possible

d'observer des agrégats résiduels de grosse taille après de tels dépôts d'énergie. Il faut des énergies très importantes (supérieures à 80 eV), pour que la fragmentation de l'agrégat incident en une multitude de fragments soit systématiquement observée. Dans ce cas, la taille de l'agrégat résiduel ne dépasse pas 9 u.a.

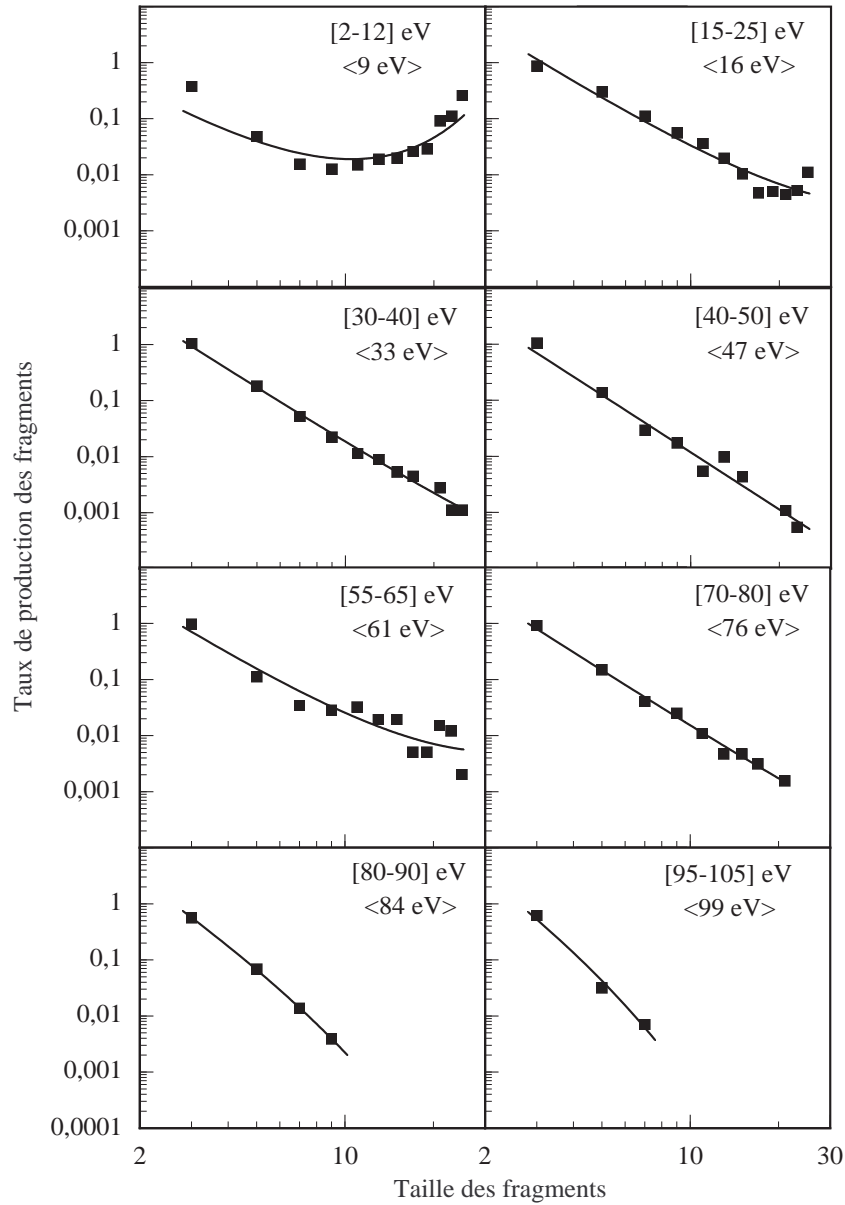


FIG. 5.17: Distribution en taille des fragments chargés issus de la fragmentation de  $H_{27}^+$  induite par collision avec un atome d'hélium à 60 keV/u pour différentes énergies déposées (points expérimentaux). Les lignes continues correspondent à des ajustements par la loi de Fisher (voir le texte § 5.3.2.b).



Jusqu'à présent, ces différentes formes de distribution en taille avaient été mises en évidence en considérant les résultats de différentes expériences. Elles ont été observées pour des collisions avec des atomes à basse ou haute vitesse (distribution en forme de U) [1, 52], pour des collisions avec des agrégats de fullerène (loi de puissance) [2] ou pour des collisions sur des feuilles minces (production d'un grand nombre de fragments) [53]. A notre connaissance, c'est la première fois que de tels changements dans la distribution en taille sont mis en évidence dans le cadre d'un même système de collision ( $H_{27}^+$  sur He à 60 keV/u), et ce, en sélectionnant les événements par l'énergie déposée dans l'agrégat.

Remarquons de plus que l'évolution de la distribution en taille avec l'énergie d'excitation est très semblable à celle obtenue dans le cadre du modèle "lattice-gas" (cf Figure 5.7). F. Gulminelli et Ph. Chomaz [20] ont montré que cette évolution est liée à un changement d'état liquide-gaz pour un système de taille finie sans que toutefois cette observation soit suffisante pour signer un tel phénomène. Cette observation nous conforte cependant dans l'idée de décrire la fragmentation des agrégats d'hydrogène en terme de changement d'état thermodynamique.

L'identification de la nature des fragments permet de déterminer pour chacun des événements l'énergie d'excitation du système à la suite de l'étape de collision. La détermination de cette grandeur ouvre de nouvelles perspectives quant à l'étude de la relaxation de l'agrégat excité. L'évolution de la distribution en taille des agrégats résiduels en fonction de l'énergie d'excitation en est un exemple. Un des faits les plus marquant réside dans l'observation d'agrégats résiduels de grande taille pour des dépôts d'énergie nettement supérieurs à l'énergie de liaison intermoléculaire assurant la cohésion de l'agrégat et qui est de l'ordre de 0.1 eV.

### 5.3.2 Température relative du système avant sa fragmentation

#### 5.3.2.a Dynamique moléculaire et loi de Fisher

Afin de construire la courbe calorique associée à la fragmentation des agrégats d'hydrogène, nous allons nous attacher, à présent, à déterminer la température du système excité avant sa fragmentation. Pour cela, nous considérerons l'ensemble des événements correspondant à une gamme d'énergie d'excitation donnée. Il est important de noter que la température du système est déterminée à partir d'informations portant sur l'ensemble de ces événements et non sur des événements isolés comme cela était le cas pour l'estimation de l'énergie déposée.

Plus précisément, il apparaît que les distributions en taille des agrégats résiduels présentées précédemment peuvent être associées à une température. En effet, M. Belkacem et al. [54] ont montré, dans le cadre d'un modèle de dynamique moléculaire, qu'il existait une dépendance entre la forme de la distribution en taille des fragments et la température du système avant la fragmentation de celui-ci. Ces études ont été menées sur un système constitué de 100 nucléons

soumis à des interactions de type Van der Waals. Ce système est placé initialement dans un thermostat à la température  $T$  (température canonique). Une fois le système thermalisé (vitesse des nucléons avec une distribution de Maxwell), les 100 nucléons sont isolés. L'évolution de ce système est ensuite calculée, et au bout d'un temps suffisamment long, les différents fragments sont déterminés. Après avoir généré un certain nombre "d'événements" pour une température donnée, on obtient les distributions en taille des différents amas qui sont reportées dans la Figure 5.18.

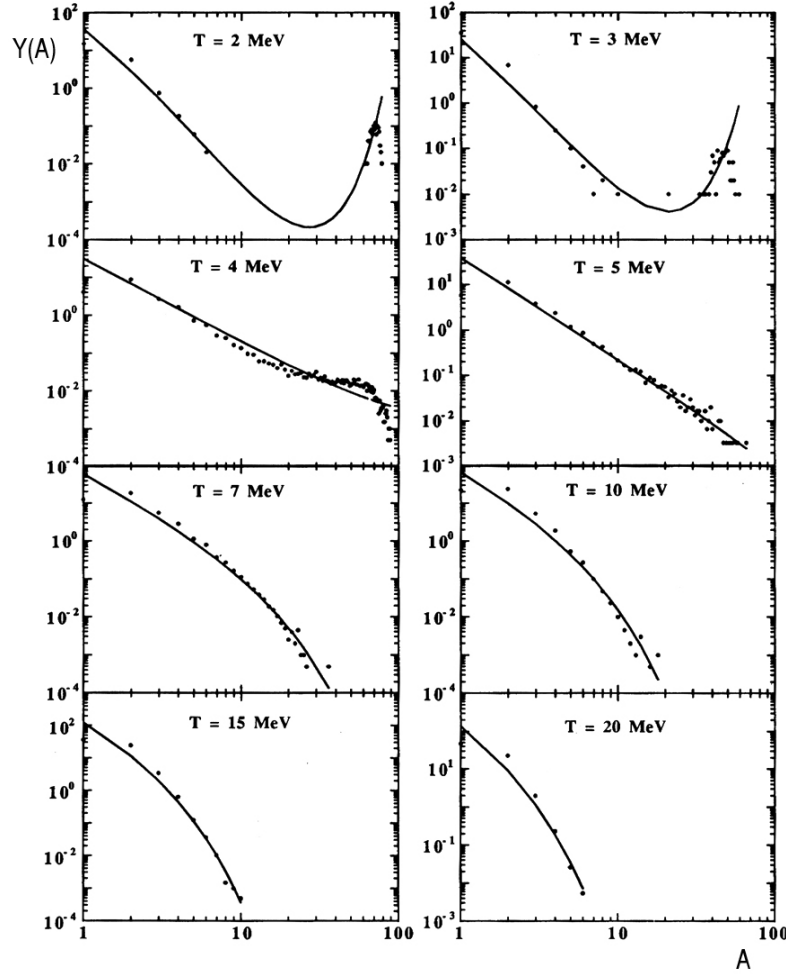


FIG. 5.18: Distribution en taille des fragments obtenue lors de l'expansion d'un système de  $A=100$  nucléons pour différentes températures initiales comprises entre 2 et 20 MeV. Les points correspondent aux résultats du calcul et les courbes représentent le résultat des ajustements par la formule de Fisher [54].

On remarque que ces distributions en taille obtenues présentent une forte dépendance avec la température initiale. Elles possèdent une particularité remarquable : elles peuvent être ajustées par la formule de Fisher [9] caractérisant la distribution en taille des gouttes liquides

près du point critique. Ce modèle présenté au début de ce chapitre donne lieu à des distributions en taille de la forme :

$$Y(A) = Y_0 A^{-\tau} X^{A^{2/3}} Y^A \quad (5.20)$$

où  $Y_0$ ,  $X$ ,  $Y$ , et  $\tau$  sont les paramètres de l'ajustement et  $A$  la masse atomique du fragment.

La méthodologie de M. Belkacem et al. pour ajuster leur distribution en taille par la formule de Fisher est la suivante : le paramètre  $\tau$  est tout d'abord déterminé en ajustant la distribution en taille à  $T=5$  MeV par une loi de puissance. Ils trouvent comme valeur  $\tau=2.23$ . Les autres distributions en tailles sont ensuite ajustées avec la relation (5.20) en utilisant la valeur de  $\tau$  précédemment déterminée. Les résultats de ces ajustements sont représentés dans la Figure 5.18 et donnent lieu à de très bons accords. Les valeurs des différents paramètres correspondant sont données dans le Tableau 5.2.

T (MeV)	2	3	4	5	7	10	15	20
$Y_0$	442.8	146.1	30.7	39.5	69.7	97.0	290.7	450.5
$X$	0.042	0.10	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
$Y$	2.01	1.83	1.012	0.995	0.87	0.70	0.43	0.31
$\tau$	2.23	2.23	2.23	2.23	2.23	2.23	2.23	2.23

TAB. 5.2: Valeurs des paramètres  $Y_0$ ,  $X$ ,  $Y$ , et  $\tau$  dans le cadre de l'étude de M. Belkacem et al. [54]

### 5.3.2.b Estimation de la température relative

Une procédure équivalente à celle développée par M. Belkacem et al. a été utilisée sur les distributions en taille résultant de l'analyse en énergie de la fragmentation des agrégats d'hydrogène. Nous avons montré dans la Figure 5.17 qu'elles peuvent être également ajustées par la formule de Fisher. L'évaluation de l'exposant  $\tau$  présente tout de même une certaine difficulté : l'ensemble des distributions en taille pour des énergies d'excitation comprises entre 20 et 70 eV ont toutes une évolution linéaire en échelle log-log, mais avec des pentes différentes. Les exposants qui en résultent, varient de manière assez conséquente sur cette gamme d'énergie (entre 2.5 et 3.5). Dans la suite de l'analyse, nous avons pris comme valeur de l'exposant celle de la loi de puissance de la distribution en taille correspondant à une gamme d'énergie intermédiaire (entre 45 et 55 eV), soit  $\tau=3.38$ . L'ensemble des distributions en tailles sont ensuite ajustées par la relation donnée par l'équation (5.20). Les résultats de ces calculs sont présentés dans la Figure 5.17 et montrent un très bon accord avec les données expérimentales. Les valeurs des paramètres correspondant sont représentées dans le Tableau 5.3.

Chacun des paramètres  $Y$  est ensuite comparé à ceux donnés par le tableau 5.2 (résultats de la dynamique moléculaire de M. Belkacem et al.). Cette procédure revient à identifier

$\langle E \rangle$ (eV)	9	16	33	47	61	76	84	99
$Y_0$	1.8	37.4	35.4	28.4	21.1	31.1	43.8	70.42
X	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Y	1.38	1.002	0.998	1	1.001	0.999	0.935	0.586
$\tau$	3.38	3.38	3.38	3.38	3.38	3.38	3.38	3.38
$T/T_0$	0.78	0.98	1.03	1	0.98	1.02	1.27	2.58

TAB. 5.3: Valeurs des paramètres  $Y_0$ , X, Y, et  $\tau$  pour les distributions en taille de la Figure 5.17.

les formes des distributions en taille associées, d'une part, à la fragmentation des agrégats d'hydrogène et, d'autre part, aux résultats de la dynamique moléculaire. On attribue, à l'ensemble des événements de fragmentation correspondant à une distribution en taille donnée de la Figure 5.17, la température relative donnant lieu à la même forme de distribution en taille du modèle de dynamique moléculaire. On appelle par température relative, la température normalisée à celle donnant lieu à une distribution en taille en loi de puissance.

A titre d'exemple, considérons la distribution en taille des agrégats résiduels pour la gamme d'énergie ayant pour valeur moyenne 84 eV. Le paramètre Y est égal à 0.935. A partir du Tableau 5.2, en considérant une régression linéaire de Y entre  $T=5$  et  $T=7$  MeV, on s'aperçoit que le paramètre  $Y=0.935$  est obtenu pour une température  $T=5.97$  MeV dans le cadre du modèle de dynamique moléculaire. Soit  $T_0$  la température de référence pour laquelle la distribution en taille est une loi de puissance (soit  $X=Y=1$ ). Par régression linéaire on a dans le modèle de dynamique moléculaire de M. Belkacem et al.  $T_0=4.7$  MeV. Ainsi, pour l'énergie de 84 eV, on considère que la température relative du système excité avant fragmentation de celui-ci est  $T/T_0=1.27$ .

On a maintenant pour une énergie d'excitation donnée la température relative du système avant sa fragmentation. La détermination de ces deux grandeurs, énergie et température, permet de construire la courbe calorique associée à la fragmentation d'agrégats d'hydrogène induite par collision avec un atome à haute vitesse.

### 5.3.3 Courbes caloriques de la fragmentation des agrégats d'hydrogène

La Figure 5.19 présente la courbe calorique, c'est à dire l'évolution de la température relative du système avec l'énergie d'excitation, associée à la fragmentation de l'agrégat  $H_{27}^+$  induite par collision à haute vitesse avec un atome d'hélium. L'analyse, qui a été présentée pour les distributions en taille de la Figure 5.17, a été étendue pour des dépôts d'énergies dont les valeurs extrêmes sont comprises entre quelques eV et une centaine d'eV. La barre d'erreur sur l'énergie est de  $\pm 10$  eV pour l'ensemble des canaux de fragmentation. La barre d'erreur sur la température relative est liée à la précision de l'ajustement présenté sur la Figure 5.17. Cet ajustement reste "visuellement" correct pour des paramètres X et Y associés à la valeur de  $T/T_0$  à  $\pm 0.25$ .

On peut clairement distinguer trois parties dans cette courbe calorique. On observe d'abord une augmentation de la température du système avec l'énergie, puis, un plateau, suivi par un accroissement de la température avec l'énergie déposée. La forme de cette courbe calorique est caractéristique d'un changement d'état thermodynamique du premier ordre. C'est une signature très nette d'une description de la fragmentation d'agrégat en terme de changement d'état thermodynamique.

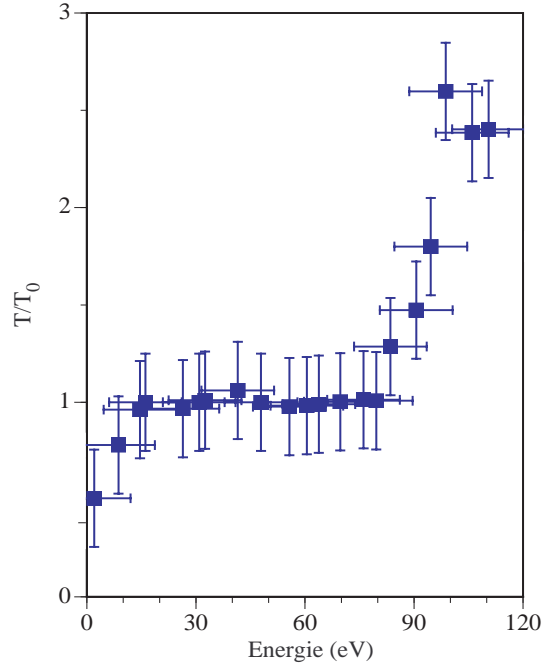


FIG. 5.19: Courbe calorique pour la fragmentation des agrégats d'hydrogène : température de l'agrégat  $H_{27}^+$  (normalisée à la température  $T_0$  correspondant au plateau de cette courbe) en fonction de l'énergie déposée dans l'agrégat.

Notons cependant que D.H.E. Gross prévoit un "back-bending" dans la courbe calorique pour un changement d'état du premier ordre d'un système de taille finie. Il est important de souligner que cette caractéristique ne semble pas ressortir de notre analyse. Par contre, les résultats de notre analyse présentent d'autres caractéristiques analogues à celles des modèles microcanoniques développés par D.H.E. Gross et al. [18] pour décrire le changement d'état liquide-gaz pour des agrégats métalliques chauds. En effet, dans les deux cas, lorsque l'énergie augmente la fragmentation se manifeste par divers processus : en premier, perte de monomères (atomes dans le cadre du modèle, molécules dans le cadre des agrégats d'hydrogène), ensuite multifragmentation, et enfin, complète destruction du système en fragments de petite taille.

Signalons cependant que, dans notre cas, la transition observée ne peut être complètement assimilée à un changement d'état de type liquide-gaz. Elle est en effet différente dans le sens où l'agrégat d'hydrogène excité est généralement ionisé ou multiionisé, ce qui n'est pas le

cas pour un changement d'état liquide-gaz où l'état de charge reste le même. Il semble préférable de décrire cette transition en terme de changement d'état entre un état "agrégat" et un état où "les entités moléculaires ne sont plus en interaction".

Les caractéristiques de la courbe calorique présentée dans le cas de l'agrégat  $H_{27}^+$  sont également observées pour des systèmes de tailles différentes. Les courbes caloriques pour des agrégats de tailles comprises entre 15 et 31 unités atomiques sont présentées dans la Figure 5.20. Le plateau, caractéristique d'un changement d'état du premier ordre, est aussi observé sur toutes ces courbes. La gamme d'énergie correspondant à l'observation de ce plateau est l'équivalent d'une chaleur latente de transition. Il est difficile de dégager une évolution, avec la taille du système, de la largeur en énergie de ce plateau. Cette largeur semble augmenter entre  $H_{15}^+$  et  $H_{19}^+$  puis diminuer pour  $H_{21}^+$  et  $H_{25}^+$ , pour augmenter à nouveau entre  $H_{25}^+$  et  $H_{31}^+$ .

Ce plateau est cependant particulièrement large en énergie. La température relative augmente à nouveau pour des énergies supérieures à 80 eV. C'est pour cette énergie que l'agrégat commence à relaxer systématiquement en donnant un grand nombre de fragments. D'un point de vue statistique, cette largeur en énergie du plateau pourrait être reliée au grand nombre de degrés de liberté que l'on peut avoir dans le cas des agrégats moléculaires (interactions coulombienne, ion-dipôle, dipôle-dipôle et covalente). Cette caractéristique pourrait être aussi interprétée également sous l'aspect collisionnel. En effet, dans cette gamme d'énergie, au moins trois molécules de dihydrogène sont excitées. On peut envisager que parmi ces molécules excitées une au moins soit systématiquement interne à l'agrégat. Cette situation pourrait conduire à la perte des molécules les plus externes et donc à la fragmentation de l'agrégat en un grand nombre de constituants. Toutefois on n'observe pas de différences de comportement avec la taille de l'agrégat.

### 5.3.4 Fragmentation d'agrégats d'hydrogène et comportement critique

La comparaison des données expérimentales avec les modèles de percolation de lien, ainsi que l'observation des lois d'échelle et de puissance sont des signatures très fortes de l'existence d'un comportement critique dans la fragmentation des agrégats d'hydrogène. Toutefois, une analyse poussée des résultats a montré que la fragmentation des agrégats d'hydrogène ne pouvait pas être complètement décrite par un modèle de percolation de lien. Aussi, la courbe calorique  $T(E)$  associée à la fragmentation de ces agrégats montre que ce phénomène pourrait être décrit en terme de changement d'état thermodynamique du premier ordre. F. Gulminelli et Ph. Chomaz [20] ont montré que ce type de changement d'état pourrait être associé à un comportement critique lorsque le système considéré est de taille finie. Pour mettre en évidence ce comportement, ils proposent d'étudier la taille moyenne du plus gros fragment (paramètre

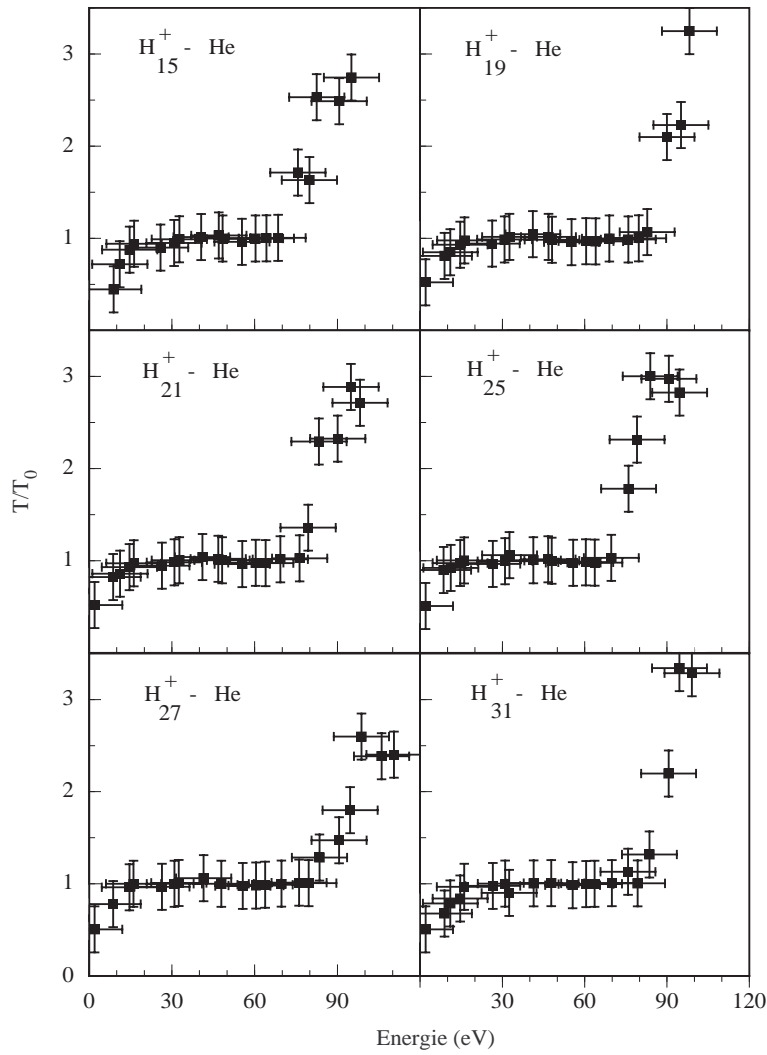


FIG. 5.20: Courbe calorique pour la fragmentation des agrégats d'hydrogène pour des tailles comprises entre 15 et 31 unités atomiques.

d'ordre de la transition). L'analyse de cette grandeur pour des événements de fragmentation en fonction de la température relative permet d'aller plus loin dans la mise en évidence du comportement critique.

L'évolution de la taille moyenne du plus gros fragment  $\langle P_{max} \rangle$  et de sa fluctuation en fonction de la température relative sont représentées dans la Figure 5.21. Ces deux grandeurs sont calculées dans le cadre de la fragmentation de l'agrégat  $H_{27}^+$  en considérant l'ensemble des événements correspondant à une gamme de température donnée. Notons que nous avons également considéré le cas limite où  $T/T_0=0$ , c'est-à-dire le cas où l'agrégat n'est pas excité, d'où les valeurs 27 de  $\langle P_{max} \rangle$  et 0 pour ses fluctuations.

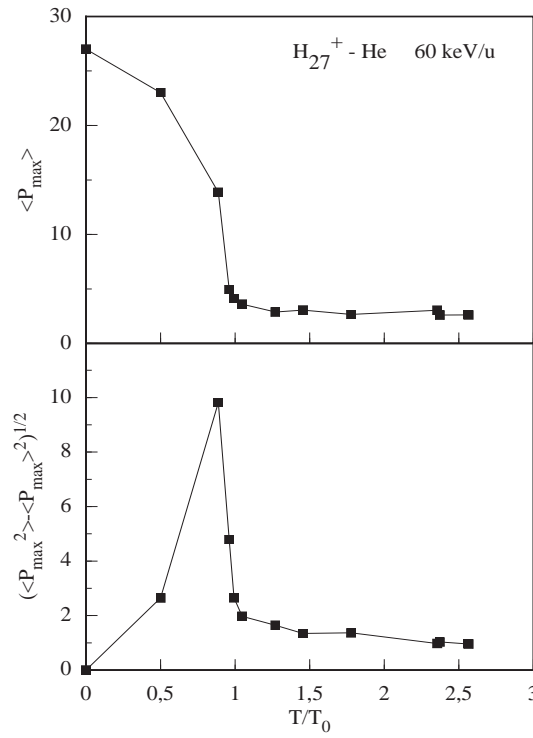


FIG. 5.21: Evolution avec la température relative ( $T/T_0$ ) de la taille moyenne du plus gros fragment et de ses fluctuations : cas de la fragmentation de l'agrégat  $H_{27}^+$ .

On constate que  $\langle P_{max} \rangle$  décroît avec la température relative (pour  $T/T_0 < 1$ ) et reste ensuite constante pour  $T/T_0 > 1$  avec une valeur moyenne de l'ordre de 3 u.a. Cette représentation montre clairement que le changement d'état correspond à une transition entre l'état agrégat ( $\langle P_{max} \rangle > 3$ ;  $T/T_0 < 1$ ) et un état où les entités moléculaires ne sont plus liées entre elles ( $\langle P_{max} \rangle \sim 3$ ;  $T/T_0 > 1$ ).

En plus d'une diminution rapide de  $\langle P_{max} \rangle$ , ce changement d'état est caractérisé par un maximum des fluctuations du paramètre d'ordre autour de la température de transition. Cette particularité est caractéristique d'un comportement critique. Rappelons qu'à la limite thermodynamique, les fluctuations du paramètre d'ordre divergent dans le cas d'un comportement critique, du fait de la divergence des longueurs de corrélations. Pour un système de taille finie, ces singularités sont moins marquées et il en résulte un maximum d'amplitude finie (voir par exemple, le moment  $M_2$  dans le cas de la transition de percolation dans la Figure 5.4). Aussi le maximum absolu des fluctuations du  $P_{max}$  observé dans la Figure 5.21 pour la température de transition est la manifestation d'un comportement critique pour ce système.

Les deux résultats précédents, courbe calorique et fluctuations du  $P_{max}$ , sont à rapprocher. En effet, le plateau observé pour la courbe calorique met en évidence un changement



d'état du premier ordre vis-à-vis de la fragmentation des agrégats d'hydrogène, tandis qu'un grand nombre d'observations cohérentes montrent la présence d'un comportement critique, phénomène qui apparaît pour des températures avoisinant la température de transition. A notre connaissance, ces deux résultats constituent la première mise en évidence expérimentale, pour un système de taille finie, d'un comportement critique associé à un changement d'état du premier ordre. Il faut souligner que ce résultat est particulièrement surprenant compte tenu de la petite taille des agrégats considérés ( $H_{15}^+$  à  $H_{31}^+$ ).

## 5.4 Conclusion

Les distributions en taille de l'ensemble des fragments chargés présentent des caractéristiques qui conduisent à considérer une approche statistique de la fragmentation des agrégats d'hydrogène. Ces distributions présentent, en effet, d'une part, une loi d'échelle pour l'ensemble des agrégats, d'autre part, une loi de puissance vis-à-vis de la production des fragments de petite taille et de taille intermédiaire. Aussi, l'existence d'un comportement critique dans le phénomène de fragmentation, éventuellement associé à un changement d'état, est une question ouverte.

La comparaison des données expérimentales avec un modèle de percolation de lien apporte des informations supplémentaires sur l'existence d'un comportement critique. Les corrélations entre la taille moyenne du plus gros fragment ( $\langle P_{max} \rangle$ ), ou ses fluctuations, avec la multiplicité présentent les mêmes caractéristiques que celles observées pour le modèle de percolation de lien à 3 dimensions connu pour présenter un comportement critique. Ainsi,  $\langle P_{max} \rangle$  décroît lentement avec la multiplicité et ses fluctuations présentent un maximum pour une multiplicité en fragment supérieure à l'unité. Ces dernières observations constituent une nouvelle signature de l'existence d'un comportement critique.

Toutefois, des différences notables apparaissent lorsque l'on aborde l'étude sous l'aspect quantitatif en considérant un modèle de percolation de lien ayant le même nombre de sites que le nombre de protons dans l'agrégat. La spécificité du système a été prise en compte, ce qui a conduit à de meilleurs accords quantitatifs. Cependant des désaccords subsistent. Une transition de percolation de lien ne permet pas de reproduire complètement la fragmentation des agrégats d'hydrogène : la dynamique du système conduit à l'observation d'agrégats résiduels de grande taille alors qu'une grande quantité d'énergie a été déposée.

Ces différences nous ont conduit à rechercher la courbe calorique associée au phénomène de fragmentation. En effet, l'étude de l'évolution de la température du système en fonction de l'énergie pourrait permettre de signer un éventuel changement d'état thermodynamique pour ce système de taille finie. Dans une première étape, l'énergie de l'agrégat excité après la collision a été déterminée pour chaque événement de fragmentation. Ceci a été réalisé à la suite de l'identification des excitations conduisant aux différents fragments observés. Dans une deuxième étape, pour une gamme d'énergie donnée, la température relative de l'agrégat excité a été estimée en analysant la distribution en taille des agrégats résiduels. Ces distributions ont pu être ajustées par une loi de Fisher dépendante de la température.

L'ensemble des courbes caloriques obtenues présentent les caractéristiques d'un changement d'état thermodynamique du premier ordre, notamment par la présence d'un plateau pour des énergies déposées comprises entre 20 et 80 eV. Cette observation confirme le fait que

la fragmentation des agrégats d'hydrogène est susceptible d'être décrite en terme de changement d'état entre un état agrégat et un état où les entités moléculaires ne sont plus en interaction.

La mise en évidence d'un comportement critique a été reconsidérée sur la base de ces nouvelles informations. Les distributions en taille présentent en effet une loi de puissance pour l'ensemble des énergies correspondant à la transition. De plus, pour des températures avoisinant la température de transition,  $\langle P_{max} \rangle$  diminue fortement et ses fluctuations présentent un maximum. Aussi, l'ensemble de ces observations vont dans le sens de la première mise en évidence expérimentale, pour un système de taille finie, d'un comportement critique associé à un changement d'état du premier ordre.

# Bibliographie

- [1] S. Ouaskit, B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, A. Chevallier, N. Chevallier, E. Gerlic, M. Stern, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 139 (1994) 141
- [2] B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, R. Genre, S. Louc, J. Martin, J.P. Buchet, M. Carré, G. Senn, P. Scheier, T.D. Märk, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 164 (1997) 225
- [3] X. Campi, Proceedings of the 107 course of the Int. School of Physics of atomic and molecular clusters (Varenna, 28 June - 7 July, 1988, Italy) ; X. Campi, Nucl. Phys. A, 495 (1989) 259
- [4] L. Landau et E. Lifchitz, physique statistique, édition Mir, Moscou, 1967
- [5] G. Bruhat, thermodynamique, édition Masson et C<sup>ie</sup>, Paris, 1968
- [6] C. Domb and M.S. Green, "Phase transition and critical phenomena", Academic London, 1972-1976
- [7] D.H.E. Gross, Physics Reports 279 (1997) 119
- [8] L. Van Hove, Physica, 15 (1949) 951
- [9] M.E. Fisher, Rep. Prog. Phys., 30 (1967) 615 ; Critical Phenomena, in Proceedings of the international School of Physics "Enrico Fermi", edited by M.S. Green (Academic, New York) 1971 ; Physics, 3 (1967) 255.
- [10] D. Stauffer et A. Aharony, "Introduction to percolation theory" (Taylor and francis, London) 1992
- [11] A. Bonasera, M. Bruno, C.O. Dorso and F. Mastinu, "Critical phenomena in nuclear fragmentation", La Rivista del Nuovo Cimento, vol 23, serie 4, numero 2 (2000)
- [12] F. Gobet, B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, S. Louc, J.P. Buchet, M. Carré, P. Scheier, T. Märk, proceedings of the XXXVII International Winter Meeting On Nuclear Physics, p 574, Bormio, Italy, 24-29 January 2000
- [13] D.H.E. Gross, Nucl. Phys. A, 681 (2001) 366
- [14] P.J. Siemens, Nature 305 (1983) 410 ; M.W. Curtin, H. Toki, D.K. Scott, Phys. Lett. B 123 (1983) 289
- [15] Proceedings of "Quark Matter 1997", Nucl. Phys. A 638 (1998) 1c-610c

- [16] M. Schmidt, R. Kusche, W. Kronmüller, B. von Issendorff, H. Haberland, Phys. Rev. Lett., 79 (1997) 99 ; Nature, 393 (1998) 238
- [17] T. Hijmans, Physics World, 12 (1999) 20 ; A.I. Safanov et al., Phys. Rev. Lett., 81 (1998) 4545 ; D.G. Fried et al., Phys. Rev. Lett., 81 (1998) 3811
- [18] D.H.E. Gross and P.A. Hervieux, Z. Phys. D, 35 (1995) 27 ; D.H.E. Gross and Votyakov, cond-mat 9911257
- [19] D.J. Wales and R.S. Berry, Phys. Rev. Lett., 73 (1994) 2875
- [20] F. Gulminelli and P. Chomaz, Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 1402
- [21] P. Borrmann, O. Mülken, J. Harting, Phys. Rev. Lett., 84 (2000) 3511
- [22] L. Cassetti, M. Pettini, E.G.D. Cohen, Physics Reports, 337 (2000) 237
- [23] A.S. Botvina and D.H.E. Gross, Phys. Letters, B408 (1997) 31
- [24] F. Gulminelli, P. Chomaz and V. Duflot, preprint LPCC 99-17 à paraître dans Europhys. Lett.
- [25] P. Chomaz, F. Gulminelli and V. Duflot, published on "isospin physics in heavy ion collision at intermediate energies" By Bao-An Li and W. Udo Schröder
- [26] P. Chomaz, V. Duflot, F. Gulminelli, XXXVIII th Winter Meeting on Nuclear Physics, p 336, Bormio, Italy, 24-29 January 2000
- [27] O. Mülken, P. Borrmann, Phys. Rev. C, 63 (2001) 024306
- [28] J. Kertész, Physica (Amsterdam), 161A (1989) 58
- [29] X. Campi, H. Krivine, Nucl. Phys., A620 (1997) 46
- [30] M. Schmidt, R. Kusche, T. Hippler, J. Donges, W. Kronmüller, B. von Issendorff, H. Haberland, Phys. Rev. Lett., 86 (2001) 1191
- [31] J. Pochodzolla et al., Phys. Rev. Lett., 75 (1995) 1040
- [32] Y.G. Ma et al., Phys. Letters, B390 (1997) 99
- [33] M. D'Agostino et al., Nucl. Phys., A650 (1999) 329
- [34] V. Serfling et al., Phys. Rev. Lett., 80 (1998) 3928
- [35] M. D'Agostino et al., Phys. Lett. B, 473 (2000) 219
- [36] B. Zwieglinski et al., Nucl. Phys. A, 681 (2001) 275
- [37] M. Baldo, G.F. Burgio and A.Rapisarda, Phys. Rev. C, 51 (1995) 198
- [38] J. Jellinek and A. Goldberg, J. Chem. Phys., 113 (2000) 2570
- [39] X. Campi, Phys. Lett. B, 208 (1988) 351
- [40] C. Guillermier, Rapport de stage de DEA, 1996

- [41] F. Gobet, Rapport de stage de DEA, 1997
- [42] B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, F. Gobet, M. Carré, J.P. Buchet, P. Scheier, T.D. Märk, Phys. Rev. Lett., 81 (1998) 4108
- [43] B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, F. Gobet, C. Guillermier, M. Carré, J.P. Buchet, P. Scheier and T. D. Märk, Eur. Phys. J. D., 5 (1999) 5
- [44] C.J. Waddington, P.S. Freier, Phys. Rev. C, 31 (1985) 388
- [45] A.R. DeAngelis, D.H.E. Gross, R. Heck, Nucl. Phys. A, 537 (1992) 606
- [46] A. Bonasera, Physics World, 20 (February 1999)
- [47] M. D'Agostino et al., Phys. Rev. Lett., 76 (1999) 2646
- [48] F. Gobet, B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, J.P. Buchet, M. Carré, P. Scheier, T.D. Märk, à paraître dans World Scientific, "Bologna 2000, Structure of the Nucleus", Bologne 29 Mai - 3 Juin 2000
- [49] F. Gobet, B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, J.P. Buchet, M. Carré, P. Scheier, T.D. Märk, Phys. Rev. A, 63 (2001) 033202
- [50] M. Farizon, H. Chermette, B. Farizon-Mazuy, J. Chem. Phys., 96 (1992) 1325
- [51] B. Farizon, M. Farizon, H. Razafinjanahary, H. Chermette, Phys. Rev. B, 60 (1999) 3821
- [52] A. Van Lumig and J. Reuss, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 27 (1978) 197
- [53] B. Mazuy, A. Belkacem, M. Chevallier, M.J. Gaillard, J.C. Poizat, J. Remilleux, Nucl. Instr. and. Meth. in Phys. Res., B28 (1987) 497
- [54] M. Belkacem, V. Latora and A. Bonasera, Phys. Rev. C, 52 (1995) 271

## Chapitre 6

# Au delà de la fragmentation des agrégats d'hydrogène

La fragmentation d'un agrégat d'hydrogène induite par une collision avec un atome à haute vitesse ( $\sim c/100$ ) résulte de l'interaction de l'atome sur certaines molécules de l'agrégat. Dans ce domaine de vitesse, ces interactions sont essentiellement des excitations électroniques allant jusqu'à l'ionisation. Nous avons montré que les agrégats moléculaires sont des systèmes adaptés pour étudier les effets de l'excitation d'une molécule sur les autres molécules avoisinantes. Par exemple, nous avons observé de la réactivité intra-agrégat : les molécules excitées peuvent interagir avec les autres molécules avoisinantes de l'agrégat. De plus, l'étude de la taille de l'agrégat résiduel montre que les molécules excitées induisent des modifications des corrélations électroniques des molécules voisines. Il est important de souligner que ces observations de nature expérimentale sont semblables à celles observées pour les processus précurseurs des effets intervenant dans la matière à la suite d'un rayonnement ionisant [1].

L'étude de ces effets fait partie des axes majeurs de recherche en radiobiologie où l'on cherche à comprendre les mécanismes conduisant aux effets biologiques liés à l'action de particules ionisantes, tels que la mort cellulaire (appelée inactivation cellulaire) ou les transformations cellulaires [1]. De nombreuses questions restent encore aujourd'hui sans réponse, mais les progrès réalisés au cours des vingt dernières années, et notamment grâce à l'utilisation de grands instruments tels que les accélérateurs d'ions [2], ont permis de mettre en évidence des résultats importants, qui sont d'un grand intérêt aussi bien en physique qu'en biologie [3]. La nécessité d'étudier les effets des radiations non seulement au niveau tissulaire, mais aussi aux niveaux cellulaire et moléculaire est apparue récemment. Actuellement, de nouvelles approches sont mises en œuvre, puisqu'il est possible non seulement d'isoler en phase vapeur des molécules d'intérêt biologique telles que les bases de l'ADN ou de l'ARN, mais aussi de créer en laboratoire des agrégats de ces molécules. C'est pourquoi il devient important d'étudier les effets des rayonnements ionisants, à l'échelle des agrégats, sur des agrégats de molécules d'intérêt biologique.

Après avoir rappelé la description physique actuelle des effets des rayonnements ionisants, en se limitant à l'impact de protons, nous donnerons un aperçu des processus mis en jeu dans ces phénomènes. Nous présenterons ensuite nos travaux portant sur la production d'ions issus de molécules d'eau ayant subi une collision avec un proton ou un atome d'hydrogène à haute vitesse.

## 6.1 Inactivation cellulaire et transformation cellulaire

### 6.1.1 Courbe de survie cellulaire : évolution avec la dose

De manière générale, les biologistes considèrent que l'origine de l'inactivation cellulaire est liée à d'importants dégâts dans le noyau cellulaire occasionnés par le passage d'au moins une particule ionisante. L'utilisation d'accélérateurs d'ions a permis de développer des études, à l'échelle cellulaire, de l'inactivation par impact ionique. Le principe est d'étudier la fraction de cellules survivant à une irradiation. A ce jour, ce genre d'étude porte essentiellement sur la dépendance du taux de survie cellulaire avec deux types de paramètre : la dose et le transfert d'énergie linéique (TEL).

Dans le cas de la dose, les travaux portent sur l'évolution de l'inactivation cellulaire avec la quantité d'énergie absorbée par le milieu. Plus précisément, la dose correspond à la quantité d'énergie absorbée par unité de masse du milieu traversé, elle s'exprime en Gray :  $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$ . Cette grandeur dépend d'une part, de la nature, de l'intensité et de l'énergie incidente du faisceau, d'autre part du temps d'exposition de la cellule à l'irradiation. Pour donner un ordre de grandeur, une dose de 1 Gy dans une cellule d'une taille caractéristique de  $10 \mu\text{m}$  correspond typiquement à un dépôt d'énergie dans la cellule d'une dizaine de keV, dépôt d'énergie qui peut être réalisé par une seule particule.

Le TEL correspond au pouvoir d'arrêt d'une particule dans un milieu (exprimé en keV/u). Il dépend de la nature du faisceau et de l'énergie cinétique incidente de la particule. Les travaux portent sur la dépendance de l'inactivation cellulaire avec le TEL moyen de la particule au niveau du noyau cellulaire. Ainsi, pour une particule donnée, il devient possible d'étudier la dépendance du taux de survie avec l'énergie cinétique moyenne de la particule incidente dans le noyau cellulaire.

Pour chaque type de cellules étudiées (nous présentons les résultats associés à une cellule de hamster chinois appelée V79), on évalue la fraction de cellules survivant à une irradiation en fonction de la dose absorbée par le milieu traversé. Expérimentalement, il s'agit de déterminer la proportion de cellules qui ont continué à se diviser après irradiation. Le principe consiste à suivre sur plusieurs jours les échantillons cellulaires irradiés (un critère de 6 jours est communément admis par les radiobiologistes), et de dénombrer ceux d'entre eux qui ont donné naissance à des



clones, c'est à dire généré des colonies d'au moins  $2^6=64$  cellules (taux de reproduction par cellule de l'ordre de une cellule par jour).

La Figure 6.1 représente un exemple de courbes de survie (en échelle semi-logarithmique) correspondant à différents types de rayonnements (proton et deutéron) (Travaux de M. Folkard et al. [4]). Ces faisceaux sont caractérisés par leur pouvoir d'arrêt et leur énergie cinétique (par unité de masse atomique) dans le noyau de la cellule. Le faisceau est susceptible de traverser différents types de milieu avant d'atteindre le noyau cellulaire. Aussi, son énergie incidente évolue tout au long du parcours. Les valeurs données sur la Figure 6.1 sont des estimations de l'énergie incidente du faisceau dans le noyau cellulaire et peuvent être entachées d'erreurs.

En effet, la taille caractéristique des cellules est d'une dizaine de micromètres et les pouvoirs d'arrêt d'un proton sur l'eau est au maximum de l'ordre d'une centaine de  $\text{keV}/\mu\text{m}$ . Aussi, la moindre erreur sur l'évaluation du parcours de la particule induit une incertitude importante sur l'estimation de la vitesse du projectile dans le noyau cellulaire. Pour dépasser ces limites, M. Folkard et al. ont proposé d'utiliser des deutérons qui présentent la même évolution du pouvoir d'arrêt avec la vitesse que les protons et qui ont à priori les mêmes actions radiobiologiques. Du fait de la différence de masse, le parcours du deutéron est plus grand que celui du proton pour un même pouvoir d'arrêt, ce qui induit une plus faible sensibilité que les protons par rapport aux erreurs d'estimation du parcours du projectile.

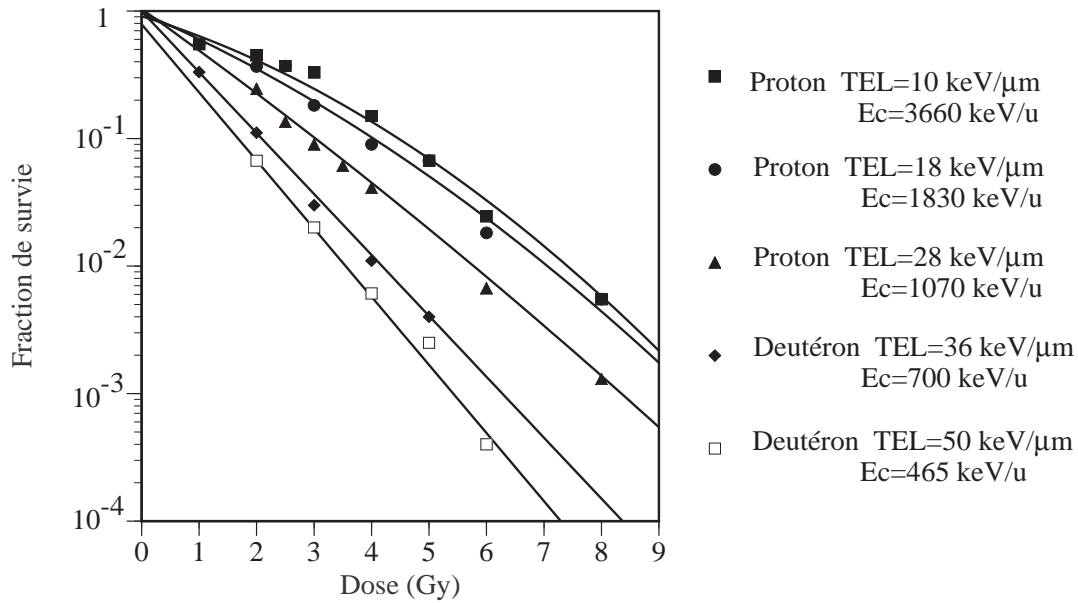


FIG. 6.1: Courbe de survie de cellules V79 après exposition à des faisceaux de protons ou de deutérons. Les données ont été ajustées par la fonction définie pour les faibles doses (M. Folkard et al. [4]).

On constate que la fraction de cellules survivantes varie linéairement, dans une échelle

semi-logarithmique, pour les fortes doses, alors qu'elle présente un épaulement pour les faibles doses, épaulement qui disparaît lorsque le pouvoir d'arrêt de la particule ionisante augmente. On distingue donc deux régimes de dose différents que l'on peut ajuster par les relations suivantes :

$$\frac{N}{N_0} = \exp(-(\alpha D + \beta D^2)) \text{ faibles doses} \quad (6.1)$$

$$= \exp(-\gamma D) \text{ pour } D \rightarrow \infty \quad (6.2)$$

où  $N/N_0$  représente la fraction de cellules survivantes,  $D$  la dose,  $\alpha$  ( $\text{Gy}^{-1}$ ),  $\beta$  ( $\text{Gy}^{-2}$ ) et  $\gamma$  ( $\text{Gy}^{-1}$ ) des paramètres phénoménologiques.

Deux interprétations de la dépendance linéaire quadratique pour les ions incidents à faible TEL ont été proposées :

- dans un modèle d'action directe des radiations (A.M. Kellerer [5]), le terme linéaire  $\alpha$  représente des dommages stochastiques dans le noyau de la cellule issus de la trace associée à une particule incidente, le terme quadratique  $\beta$  représente un dommage stochastique résultant de l'interaction de deux sous-lésions issues de deux traces associées à deux particules incidentes distinctes.

- dans un modèle de réparation saturable (D.T. Goodhead [6]), l'épaulement caractéristique des ions de faible pouvoir d'arrêt ( $\leq 25 \text{ keV}/\mu\text{m}$ ) est en outre attribué à la capacité de la cellule à réparer un petit nombre de lésions, réparation qui sature vis-à-vis des effets pour de plus fortes doses.

Dans ces deux modèles, la courbure des courbes de survie résulte d'effets à plusieurs traces (action non indépendante des particules ionisantes) que ce soit par le biais de processus physico-chimiques (deux sous lésions induisent une lésion) ou par le biais de processus biologiques comme la saturation des réparations.

### 6.1.2 Survie cellulaire : évolution avec l'énergie incidente

Les travaux de M. Folkard et al. (Figure 6.1) montrent que, pour une dose fixée, le nombre d'événements létaux (inactivation cellulaire) augmente avec l'énergie incidente du faisceau dans le noyau cellulaire. La Figure 6.2 représente l'évolution du paramètre  $\alpha$  qui caractérise le taux d'inactivation cellulaire à faible dose (et que l'on peut attribuer à la traversée d'une seule particule dans la cellule) avec l'estimation de l'énergie cinétique du faisceau dans le noyau cellulaire. En plus des données de M. Folkard et al. [4], nous avons également reporté les mesures effectuées par M. Belli et al. [7] pour le même type de cellule (V79) et par impact de protons.

Selon les auteurs, il apparaît que le paramètre  $\alpha$  présente des variations différentes en fonction de l'estimation de l'énergie cinétique dans le noyau cellulaire. Pour M. Folkard et al. on observe une augmentation de  $\alpha$  (et donc un plus grand taux d'inactivation cellulaire) lorsque l'énergie du faisceau dans le noyau cellulaire diminue. Pour M. Belli et al., il existe un maximum de  $\alpha$  pour une énergie cinétique moyenne de l'ordre de 800 keV.

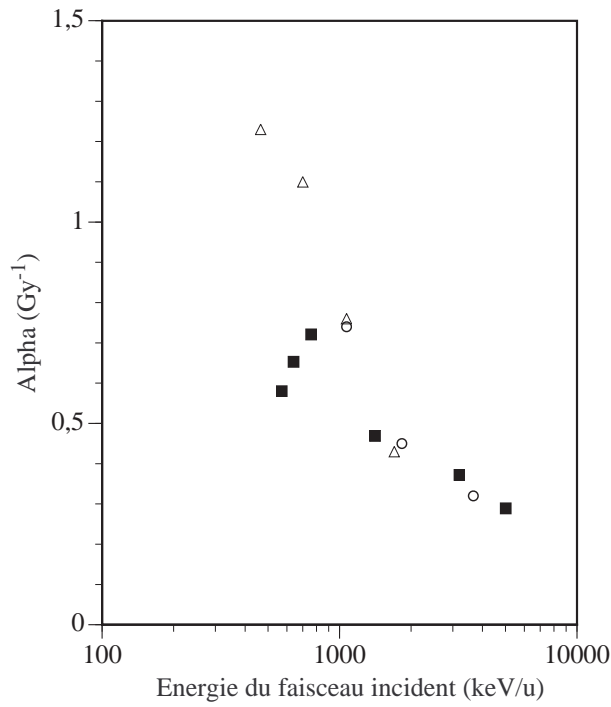


FIG. 6.2: Evolution du paramètre  $\alpha$  avec l'énergie incidente du faisceau dans le noyau cellulaire (V79). ■ proton (M. Belli et al. [7]) ○ proton (M. Folkard et al. [4]) △ deuteron (M. Folkard et al. [4]).

Les résultats contradictoires pour des énergies incidentes inférieures au MeV/u montrent la difficulté de telles mesures. A ces vitesses, les pouvoirs d'arrêt sont tels que la moindre erreur sur le parcours entraîne d'importantes incertitudes sur l'estimation de l'énergie incidente. A la lecture des articles, on remarque que les dimensions caractéristiques des cellules considérées ne sont pas les mêmes dans les deux études, bien que ces cellules soient du même type. M. Folkard et al. considèrent que la taille caractéristique de la cellule est de  $10 \mu\text{m}$  tandis que M. Belli et al. prennent  $6 \mu\text{m}$ . Avec des pouvoirs d'arrêt de l'ordre de  $50 \text{ keV}/\mu\text{m}$  (pour une énergie cinétique de  $400 \text{ keV/u}$ ), de telles différences dans la taille caractéristique entraînent forcément une grande incertitude sur l'estimation de l'énergie cinétique dans le noyau cellulaire pour cette gamme d'énergie. En cela, les deutérons, du fait de leur plus grande masse, sont un peu moins sensibles.

Cependant, on observe un bon accord de l'ensemble des données pour des énergies incidentes supérieures à  $1 \text{ MeV/u}$  ainsi qu'un bon accord, dans cette gamme d'énergie, entre les données obtenues par impact de protons et de deutérons. Les difficultés mentionnées précédemment ne sont pas aussi critiques à plus haute énergie incidente : le pouvoir d'arrêt est beaucoup plus faible et l'erreur commise sur l'estimation du parcours n'a pas d'aussi grandes conséquences sur la valeur de l'énergie incidente dans le noyau cellulaire. Si on considère ces différents travaux, il semble que l'inactivation cellulaire diminue quand l'énergie incidente augmente dans une

### 6.1.3 Etapes de l'inactivation ou de la transformation cellulaire

Lorsqu'un rayonnement interagit avec la matière biologique, il induit une vaste gamme de processus primaires qui peuvent aboutir à des modifications irréversibles du patrimoine génétique de l'échantillon irradié. L'inactivation cellulaire (mort cellulaire) est l'une des conséquences possibles. Cependant, entre l'interaction proprement dite du rayonnement avec les constituants moléculaires de la cellule et l'apparition des effets biologiques, il se produit toute une suite d'événements que l'on peut répartir en 5 grandes étapes de durées inégales (Figure 6.3) :

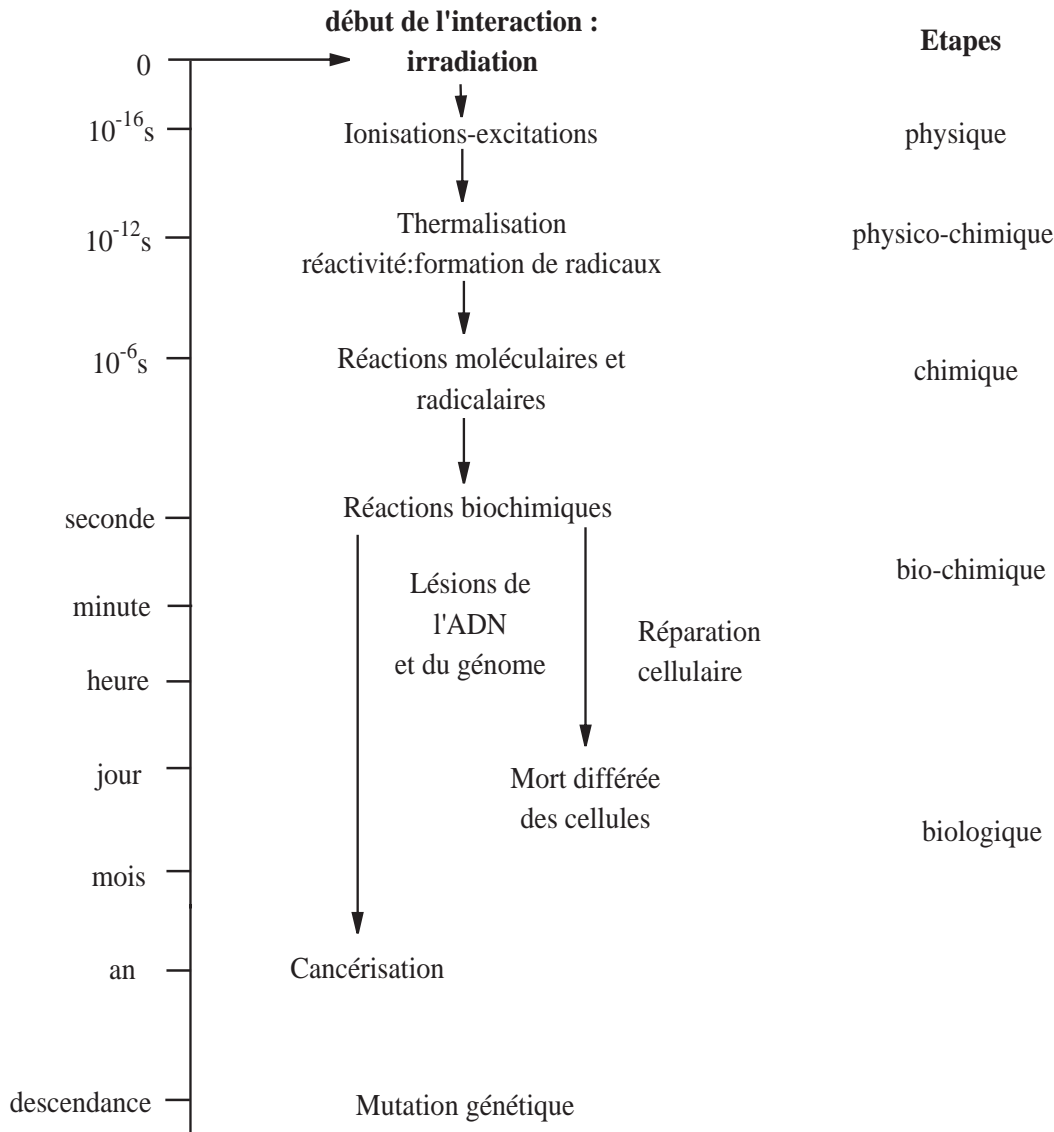


FIG. 6.3: Chronologie des événements, M. Tubiana et al. [1]

\* une première étape très courte ( $t < 10^{-15}$  s) correspond aux tout premiers instants qui suivent l'irradiation, étape communément appelée "étape physique". Il s'agit en fait de l'interaction primaire du rayonnement ionisant avec la matière biologique qui, non seulement dépose une énergie importante sur le lieu même de l'interaction, mais aussi produit, par ionisation des molécules du milieu, de nombreux électrons libres d'énergies diverses. Ces électrons ont une certaine histoire, très courte ( $t \sim 10^{-15}$  s), au cours de laquelle ils déposent leur énergie dans le milieu environnant. Les espèces créées, ions, molécules excitées et électrons de subexcitation électronique (électrons dont l'énergie est inférieure au seuil d'excitation électronique), se réorganisent ensuite rapidement lors de l'étape suivante qualifiée d'étape physico-chimique.

\* l'étape physico-chimique ( $10^{-15} < t < 10^{-12}$  s) correspond à l'étape au cours de laquelle les différents produits de l'interaction atteignent la température du milieu : c'est le processus de thermalisation qui conduit à la formation de produits radicalaires tels que  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{H}^\bullet$  ainsi que d'électrons thermalisés puis hydratés  $e_{aq}^-$ .

\* une étape de chimie pure, ( $10^{-12} \text{ s} < t < 10^{-6} \text{ s}$ ) au cours de laquelle les différentes espèces créées réagissent entre elles. Dans la microseconde qui suit l'interaction, la distribution des espèces présentes a atteint un état stationnaire au sein du milieu.

\* une phase biochimique pendant laquelle les espèces radicalaires produites altèrent chimiquement les biomolécules présentes dans le milieu environnant et entraînent leur dégradation.

\* l'étape biologique : les dégâts produits tout au long de cette longue chaîne d'événements sont pris en charge par le système de réparation interne à la cellule. Cette réparation (plus ou moins fidèle) peut durer plusieurs heures et peut se traduire en définitive par l'apparition de lésions moléculaires graves.

L'inactivation ou la transformation cellulaire n'est que le résultat final d'une longue chaîne de processus de différentes natures (physique, chimique et biologique) dont le premier maillon est induit par les interactions des particules incidentes sur certaines molécules du milieu. Aussi, l'étude des premières étapes physiques est capitale pour comprendre et interpréter l'ensemble des processus intervenant dans les étapes postérieures. Un des enjeux est de comprendre la dynamique du système à la suite de l'excitation ou l'ionisation de molécules dans le noyau cellulaire. De ce fait, les agrégats moléculaires sont des systèmes tout à fait prometteurs et adaptés pour réaliser de telles études.

## 6.2 Fragmentation d'agrégats de molécules biologiques induite par une collision avec un proton à haute vitesse

L'étude de la fragmentation d'agrégats moléculaires induite par collision avec un atome à haute vitesse pourrait apporter un éclairage nouveau sur la compréhension des étapes physique et physico-chimique intervenant après l'irradiation d'un milieu organique. Ainsi, les études réalisées sur la fragmentation des agrégats d'hydrogène ont conduit à des observations qui correspondent tout à fait à la description des deux premières étapes précédentes. En effet, la fragmentation de ces agrégats moléculaires est un phénomène qui résulte de deux étapes : une excitation de molécules de l'agrégat ( $10^{-16}$ s) suivie de la relaxation du système excité ( $10^{-15}$  à  $10^{-13}$ s).

La possibilité récente de créer des agrégats de molécules d'intérêt biologique ouvre de nouvelles perspectives [8,9]. Sur la base des résultats obtenus pour les agrégats d'hydrogène, le groupe IPM projette de développer l'étude de la relaxation d'agrégats mixtes de molécules biologiques et de molécules d'eau à la suite d'impacts de protons à haute vitesse. Ce travail pourrait permettre d'accéder de manière quantitative à la compréhension des mécanismes intervenant à l'échelle moléculaire et conduisant aux dommages initiaux des rayonnements ionisants sur la matière vivante. Aussi, en étudiant la fragmentation de tels agrégats moléculaires, on pourrait se rapprocher des conditions réelles de l'interaction telle qu'elle se produit in vivo au sein du noyau cellulaire.

Les résultats présentés dans les chapitres précédents montrent que l'analyse des fragments est susceptible de donner des informations originales sur les deux premières étapes qui suivent l'irradiation. Ces études montrent l'importance de la réactivité entre constituants de l'agrégat excité. La diversité en éléments dans les agrégats de molécules d'intérêt biologique pourrait conduire à un nombre important de réactions. La connaissance de la nature des différents produits est importante pour la compréhension des étapes ultérieures de l'inactivation cellulaire.

A la suite du passage d'une particule rapide, un certain nombre de molécules sont excitées (avec ou sans ionisation). Aussi, le passage d'une particule massique rapide induit toute sorte de dépôts d'énergie dans le système moléculaire, énergie qui n'est pas redistribuée de manière instantanée dans le reste de l'agrégat. Les résultats exposés dans le chapitre 5 montrent qu'il est possible de faire une description statistique et thermodynamique de ce système. Se pose toutefois la question de définir une température locale absolue de l'agrégat moléculaire après l'étape de collision.

Il serait pertinent de considérer des agrégats formés de molécules d'intérêt biologique comme les bases de l'ADN ou de l'ARN, les nucléotides, les molécules d'eau, ces dernières molécules constituant d'ailleurs 80 % de la matière du noyau cellulaire. Pour l'étude de la fragmentation des agrégats d'hydrogène, il était important de connaître au préalable les différents canaux associés à l'excitation (avec ou sans ionisation), des molécules isolées de l'agrégat à la suite de la collision avec l'atome d'hélium. Afin d'avoir quelques éléments pour comprendre la dynamique d'agrégats de molécules biologiques excitées par impact de protons à haute vitesse, nous avons étudié la production d'ions résultant d'une collision entre une molécule d'eau et un proton d'énergie incidente comprise entre 20 et 150 keV. Dans un milieu, le projectile atomique peut présenter différents états de charge du fait d'échange d'électrons entre le projectile et les molécules du milieu. Aussi, il est apparu important de réaliser ce travail expérimental également pour des impacts avec un atome d'hydrogène. Le travail présenté dans ce chapitre a également un intérêt pour la physique des collisions : nous avons obtenu des données expérimentales originales pour des collisions d'un atome ou d'un ion atomique sur des molécules d'eau dans le domaine des vitesses intermédiaires.

## 6.3 Interaction entre une molécule d'eau et un proton à grande vitesse

Les travaux portant sur les interactions à haute vitesse entre protons et molécules d'eau ont été menés essentiellement dans deux directions : l'étude du pouvoir d'arrêt du proton dans l'eau et l'étude de la production en ions à la suite d'une collision entre une molécule d'eau et un proton ou un atome d'hydrogène rapide. Les articles de M. Dingfelder et al. [10] et de S. Uehara et al. [11] présentent une synthèse de ces travaux.

### 6.3.1 Etude du pouvoir d'arrêt

Dans un premier temps, les études de l'interaction des particules lourdes chargées (noyaux atomiques) avec la matière ont surtout été menées pour déterminer des relations entre le parcours de la particule dans la matière et l'énergie cinétique de cette particule.

Vis-à-vis du passage de particules chargées, un matériau est caractérisé par son pouvoir d'arrêt, c'est à dire la perte d'énergie par unité de longueur parcourue ( $dE/dx$ ). L'origine de ce phénomène provient des pertes de quantité de mouvement de la particule lors des interactions avec les molécules (interactions inélastiques et élastiques). De nombreuses études expérimentales ont été consacrées à la mesure du pouvoir d'arrêt pour différentes particules et différents matériaux. On trouvera des tables donnant le pouvoir d'arrêt dans les références [12, 13].

Des études expérimentales sur le pouvoir d'arrêt d'un proton dans l'eau ont été réalisées [14–18]. La Figure 6.4 présente l'évolution de la section efficace d'arrêt ( $\sigma = -\frac{1}{N} \frac{dE}{dx}$ ,  $N$  étant la densité volumique de molécules du milieu) en fonction de l'énergie du proton incident. Des mesures ont été effectuées dans les différents milieux, l'eau sous forme vapeur [14, 15, 17], liquide [17], ou solide [18] ainsi que pour l'eau lourde ( $D_2O$ ) dans l'état solide [16]. L'évolution observée dans ces cas particuliers est en fait celle, très générale, du pouvoir d'arrêt d'une particule dans un milieu. On constate que suivant le régime d'énergie incidente considéré (et par conséquent de la vitesse relative du proton par rapport aux molécules d'eau) le pouvoir d'arrêt présente des comportements différents.

A haute énergie, le pouvoir d'arrêt diminue avec l'énergie. Ce comportement est observé de manière générale pour toutes les particules dans tous les matériaux quand la vitesse  $V_{ion}$  de l'ion de numéro atomique  $Z_{ion}$  vérifie l'inégalité  $V_{ion} \gg V_o Z_{ion}^{2/3}$  où  $V_o$  est la vitesse de Bohr. La formule de Bethe [19] rend compte de l'évolution de  $dE/dx$  en fonction de  $V_{ion}$  avec une dépendance, en première approximation, inversement proportionnelle au carré de la vitesse de l'ion incident.

Le pouvoir d'arrêt du proton dans l'eau présente un maximum pour une énergie cinétique de l'ordre de 80 keV. Généralement, ce comportement est observé lorsque la vitesse de la particule atomique est de l'ordre de 1.5 à 2  $V_o Z_{ion}^{2/3}$ .



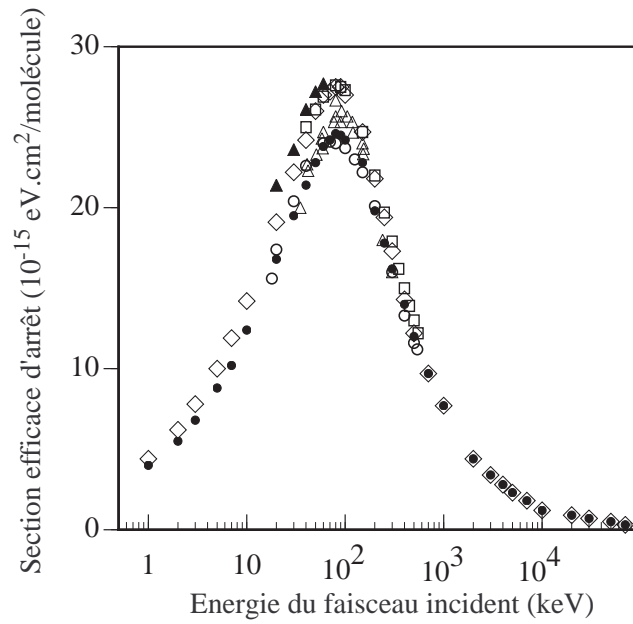


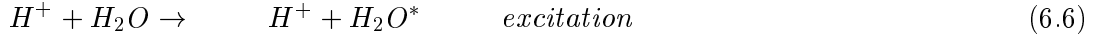
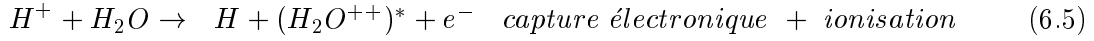
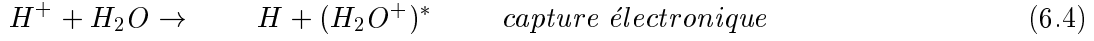
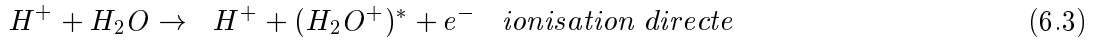
FIG. 6.4: Section efficaces d'arrêt du proton sur l'eau en fonction de l'énergie cinétique du proton. H<sub>2</sub>O à l'état de vapeur :  $\square$  D.N.F. Dunbar et al. [14],  $\blacktriangle$  J.A. Phillips et al. [15],  $\diamond$  ICRU [17], H<sub>2</sub>O à l'état liquide :  $\bullet$  ICRU [17], H<sub>2</sub>O à l'état solide :  $\triangle$  P. Bauer et al. [18], D<sub>2</sub>O à l'état solide :  $\circ$  W.A. Wenzel et al. [16].

Pour des énergies cinétiques inférieures à 80 keV, le pouvoir d'arrêt augmente avec l'énergie. Cette caractéristique est observée pour différents types d'ions et différentes cibles. N. Bohr [20] a été le premier à interpréter cette dépendance à basse vitesse en tenant compte des échanges de charge qui modifient la nature du faisceau.

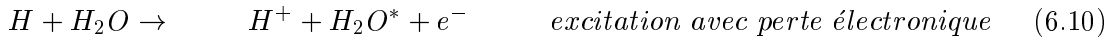
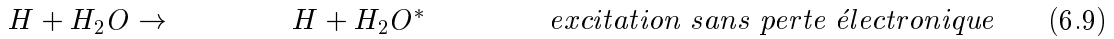
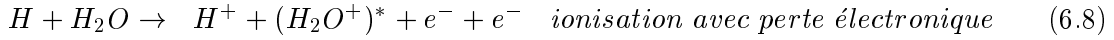
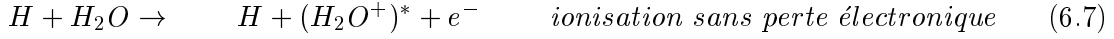
### 6.3.2 Etude de la production d'ions résultant de collisions entre des molécules d'eau et des protons ou des atomes d'hydrogène rapides

Dans cette gamme d'énergie incidente (supérieure au keV), des pertes d'énergie de l'ion par collision résultent uniquement d'interactions inélastiques entre le projectile et les molécules d'eau (pouvoir d'arrêt qualifié d'électronique). La perte d'énergie à la suite d'interactions élastiques n'intervient qu'à très basse vitesse (on parlera alors de pouvoir d'arrêt nucléaire).

Les interactions entre une molécule d'eau et un proton rapide peuvent conduire à divers processus :



Une molécule d'eau peut de même interagir avec un atome d'hydrogène rapide conduisant aux processus suivants :



Signalons que les processus de capture sont tout à fait négligeables par rapport aux autres processus dans le cas de collision avec un atome d'hydrogène. Les ions moléculaires peuvent être de plus dans un état excité  $(H_2O^+)^*$  et fragmenter après relaxation en diverses espèces chargées ( $H^+$ ,  $OH^+$ ,  $O^+$ ). Dans la suite du chapitre on parlera de section efficace totale lorsque l'on considère les processus sans tenir compte de la nature des fragments chargés de la cible et de section efficace partielle lorsque l'on considère la nature de chaque ion détecté ( $O^{++}$ ,  $O^+$ ,  $OH^+$ ,  $H^+$ ,  $H_2O^+$ ).

Les mesures des sections efficaces totales et des sections efficaces partielles de production d'ions issus de la cible d'eau à la suite d'une collision avec un atome ou un ion sont peu nombreuses malgré leur intérêt pour l'étude de l'effet des rayonnements ionisants sur les tissus biologiques [21], la compréhension de l'évolution du pouvoir d'arrêt du proton dans l'eau et la physique des collisions [22]. En 1968, L.H. Toburen et al. [23] ont publié les premières mesures de la section efficace de changement de charge du proton en atome d'hydrogène ( $\sigma_{10}$ ) à la suite de collisions sur des molécules d'eau de protons d'énergie incidente comprise entre 100 et 2500 keV. Ce travail a été poursuivi par R. Dagnac et al. [24] pour des énergies comprises entre 2 et 60 keV. Des mesures de la section efficace de perte électronique de l'atome d'hydrogène ( $\sigma_{01}$ ) ont également été effectuées. Plus tard, des mesures de sections efficaces différentielles d'ionisation de l'eau à la suite de collisions avec des protons [25,26] et des ions  $He^+$  et  $He^{++}$  [27] ont été réalisées. Elles ont été suivies par les études de M.E. Rudd et al. [28] donnant lieu aux premières mesures de sections efficaces absolues et totales de production d'ions après impact de protons entre 7 et 4000 keV.

Plus récemment, H.O. Lutz et ses collaborateurs [29] ont réalisé une étude portant sur la multi-ionisation et la fragmentation de molécules d'eau induites par collision avec un proton entre 100 et 400 keV. A ces énergies incidentes, les processus de capture deviennent minoritaires devant l'ionisation directe. En plus des valeurs de sections efficaces partielles de production d'ions, ces données contiennent des informations sur l'énergie cinétique des ions et sur les corrélations angulaires de certains fragments pour chaque événement de fragmentation.

Par contre, nous ne possédons aucun résultat sur les sections efficaces partielles d'ionisation directe et de capture électronique pour des collisions avec des protons à plus basse énergie incidente où la capture électronique intervient de manière non négligeable. De plus, à notre connaissance, il n'existe pas de travaux portant sur des mesures de sections efficaces des processus associés à la collision de molécule d'eau avec un atome d'hydrogène. Ces données sont pourtant d'une grande importance pour l'interprétation de la courbe du pouvoir d'arrêt du proton dans l'eau, ainsi que pour la détermination de la distribution de charge d'un faisceau, initialement constitué de protons, en fonction de sa vitesse dans l'eau. En outre, la connaissance des sections efficaces de production des différents ions produits à l'issue de ces excitations est également capitale pour pouvoir décrire et interpréter les différents mécanismes intervenant dans les étapes physico-chimique ou chimique de l'inactivation cellulaire [3].

### 6.3.3 Grandeurs mesurables avec notre dispositif expérimental

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus à l'aide du second dispositif expérimental décrit dans le chapitre 2. Il permet de détecter les ions issus de la cible d'eau ( $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{O}^{++}$ ,  $\text{H}^+$ ) en coïncidence avec la détection du projectile. Ce type d'analyse est devenu possible à la suite de l'adjonction d'un spectromètre à temps de vol au dispositif expérimental initial. Ainsi, nous avons pu, dans le cas d'impact de protons, mesurer les sections efficaces partielles de production d'ions associées aux processus de capture électronique (réactions 6.4 et 6.5) ou d'ionisation directe (réaction 6.3) [30]. La possibilité de créer des faisceaux neutres a d'autre part permis d'étendre ce travail aux collisions avec un atome d'hydrogène. Nous présentons les résultats des mesures de sections efficaces partielles de production d'ions associées aux processus d'ionisation avec (réaction 6.8) ou sans perte électronique (réaction 6.7).

## 6.4 Ions résultant de la collision entre une molécule d'eau et un proton rapide

### 6.4.1 Calibration et analyse des données

Dans une première étape, nous avons fait une calibration relative de notre dispositif en comparant nos résultats sur la production relative des différents ions issus de la cible (c.-à-d.  $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{O}^{++}$  et  $\text{H}^+$ ) pour un faisceau de protons à 150 keV avec les résultats de H.O. Lutz et ses collaborateurs [29]. Il apparaît que dans le cadre de notre expérience, l'ensemble des ions associés à une dissociation de la molécule d'eau ont des taux relatifs de production plus faibles que ceux qui ont été publiés. Cette différence provient d'une dépendance de l'efficacité de notre spectromètre à temps de vol avec l'énergie cinétique des fragments (cône de détection ayant un angle d'ouverture plus faible que le cône d'explosion des fragments). Des facteurs correctifs ont donc été introduits pour les taux de productions de chacun des ions ( $\text{H}^+$ ,  $\text{O}^{++}$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^+$ ) mesurés auprès du dispositif accélérateur SAMES, de manière à calibrer notre dispositif de temps de vol. Ces facteurs correctifs ont été déterminés à partir de mesures réalisées à 150 keV et ont été utilisés pour les données obtenues avec des faisceaux de protons d'énergie inférieure à 150 keV.

Dans une deuxième étape, pour avoir une calibration absolue de notre dispositif, nous avons pris comme référence les sections efficaces absolues totales de production en ions mesurées par M. E. Rudd et al [28]. En effet, cette section efficace est égale à la somme des sections efficaces de production des différents ions. Cette procédure a été généralisée sur l'ensemble des mesures effectuées à des énergies comprises entre 20 et 150 keV. Par la méthode du rapport de branchement déjà explicitée dans le cadre des chapitres 3 et 4, on détermine ensuite les sections efficaces partielles de production des ions issus de la collision.

### 6.4.2 Sections efficaces partielles

La Figure 6.5 représente l'évolution des sections efficaces partielles de production des ions issus des molécules d'eau ayant interagit avec un proton. Ces résultats complètent ceux publiés par U. Werner et al [29]. Le bon accord de nos données avec les leurs pour des énergies de faisceau comprises entre 100 et 150 keV (absence de rupture de pente) confirme la validité de la méthode expérimentale (dispositif expérimental et méthode d'analyse des données).

Notons qu'entre 20 et 50 keV les sections efficaces de production des ions varient de manière différente. Ainsi la production de l'ion  $\text{H}_2\text{O}^+$  décroît de manière monotone quand l'énergie incidente du proton augmente, tandis que les sections efficaces partielles de production des fragments présentent un maximum de plus en plus marqué pour  $\text{OH}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{O}^+$  et  $\text{O}^{++}$ . De plus, les maxima des sections efficaces partielles apparaissent à des énergies différentes : 25 keV pour les fragments  $\text{OH}^+$  et  $\text{H}^+$ , 40 keV pour  $\text{O}^+$  et 50 keV pour  $\text{O}^{++}$ . Par ailleurs, les sections efficaces de

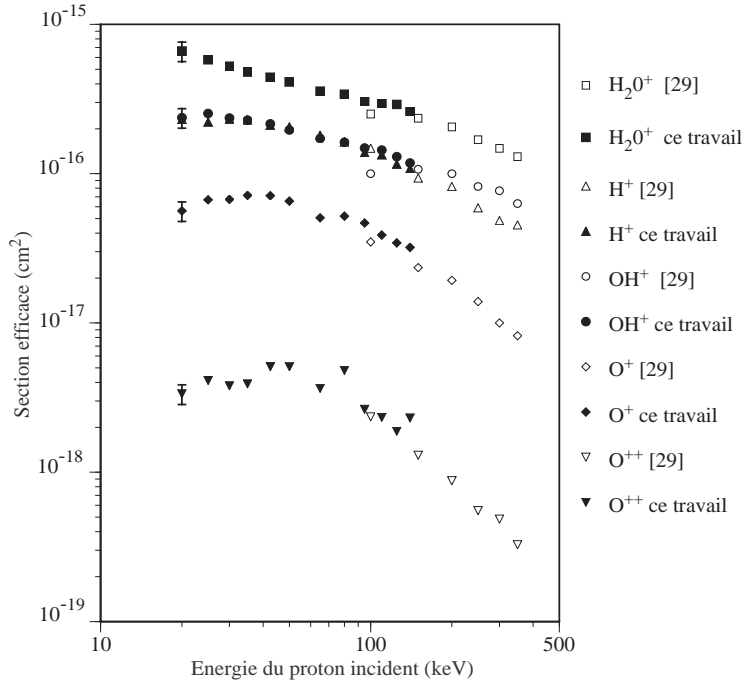


FIG. 6.5: Sections efficaces partielles de production des ions résultant de la collision d'une molécule d'eau avec un proton (la précision est estimée à 10%).

production de  $\text{OH}^+$  et  $\text{H}^+$  sont très semblables tandis que celles correspondant à la production de  $\text{O}^+$  et  $\text{O}^{++}$  sont respectivement d'un et de deux ordres de grandeur inférieures à celle de la production de l'ion  $\text{H}_2\text{O}^+$ .

### 6.4.3 Ionisation directe et capture électronique

Les sections efficaces mesurées peuvent être classées de deux manières :

- d'une part, en fonction de l'état de charge final du projectile. Lorsque c'est un proton qui est détecté, on parle d'ionisation directe (indice id). Par contre la détection d'un atome d'hydrogène implique un processus soit de capture électronique, soit de capture avec ionisation. Ce dernier processus étant minoritaire devant celui de capture électronique on utilisera le terme de capture électronique (indice c) dans le cadre de la détection d'un atome d'hydrogène. La somme des sections efficaces partielles associées à ces deux processus sont appelées respectivement section efficace totale d'ionisation directe ( $\sigma_{t,id}$ ) et section efficace totale d'ionisation avec capture électronique ( $\sigma_{t,c}$ ).

- d'autre part, en fonction de la nature de l'ion détecté : ion  $\text{H}_2\text{O}^+$  ou ions résultant d'une fragmentation ( $\text{OH}^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{O}^{++}$ ,  $\text{H}^+$ ). Les sections efficaces associées sont dites partielles ( $\sigma_p$ ).

### 6.4.3.a Sections efficaces totales

Sur la Figure 6.6a) nous avons reporté les sections efficaces de production en ions de la molécule d'eau en considérant d'une part le cas où le projectile à l'issue de l'interaction reste un proton (ionisation directe), d'autre part le cas où le projectile subit un échange de charge pour devenir un atome d'hydrogène (capture électronique). Ces sections efficaces sont obtenues entre 20 et 150 keV. Sont également reportées dans cette figure, des résultats des mesures d'échange de charge effectuées par R. Dagnac et al [24], E. S. Chambers [31] et L.H. Toburen [23]. Les processus de capture avant ionisation étant négligeables devant les processus de capture électronique, nous avons également reporté sur cette figure les sections efficaces de capture électronique (équation 6.4) publiées par M.E. Rudd et al [28]. De manière à comparer nos résultats concernant l'ionisation directe, les valeurs des sections efficaces d'émission d'électrons sont également reportées.

Les sections efficaces d'ionisation directe ( $\sigma_{id}$ ) et de capture électronique ( $\sigma_c$ ) présentent des variations différentes avec l'énergie du proton incident. Ainsi, la section efficace totale de capture commence par légèrement augmenter pour des énergies cinétiques du proton comprises entre 20 et 25 keV pour ensuite fortement baisser avec l'énergie jusqu'à diminuer de deux ordres de grandeurs à 150 keV. Notons que nos résultats sont en accord avec ceux obtenus par les autres auteurs. La section efficace d'ionisation directe de l'eau diminue faiblement entre 20 et 30 keV et augmente pour des énergies plus importantes pour atteindre finalement un plateau autour de 100 keV. Le minimum relatif observé pour la section efficace d'ionisation directe à 25 keV n'est pas en accord avec la section efficace totale d'émission d'électrons par impact de protons (M.E. Rudd et al. [28]) qui croît régulièrement avec l'énergie incidente. Il paraît cependant difficile d'incriminer un artefact de notre méthode expérimentales qui apparaîtrait pour les faibles énergies incidentes.

Sur la Figure 6.6b) sont reportés les rapports de branchement  $r$  définis par  $\sigma_{t,id}/(\sigma_{t,id}+\sigma_{t,c})$  et  $\sigma_{t,c}/(\sigma_{t,id}+\sigma_{t,c})$ . On observe très nettement la forte dépendance de ces rapports avec l'énergie du faisceau incident. Un croisement pour ces deux rapports de branchement est observé pour une énergie des protons légèrement inférieure à 50 keV. Pour des énergies plus importantes, la probabilité d'avoir une capture électronique au cours d'une collision avec une molécule d'eau décroît pour atteindre la valeur de 5% à 150 keV. Pour des énergies inférieures à 50 keV c'est le processus d'échange de charge qui est prédominant. La différence entre les deux rapports de branchement atteint un maximum pour une énergie de faisceau de l'ordre de 30 keV (la capture électronique étant observée dans 75% des événements de production d'ions). Pour des énergies inférieures à 30 keV, les rapports ont de nouveau tendance à converger vers un nouveau croisement.

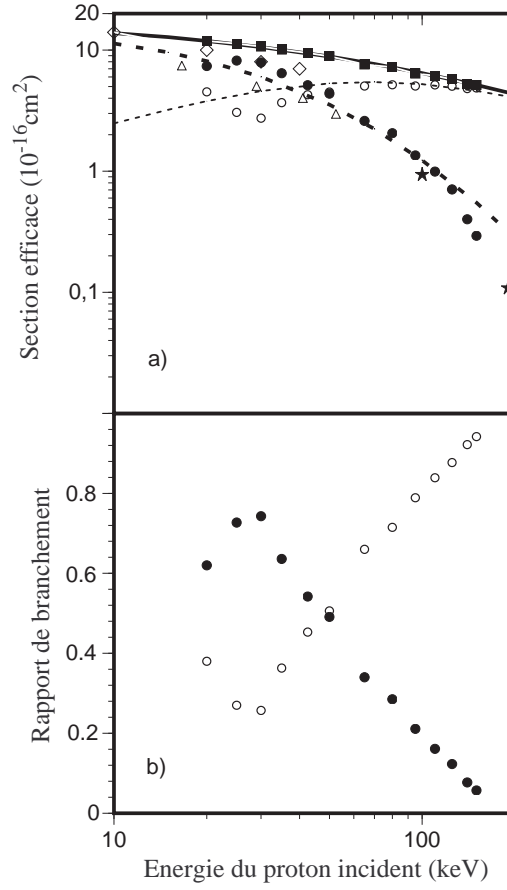


FIG. 6.6: a) Sections efficaces de production d'ions résultant de collisions entre molécules de  $\text{H}_2\text{O}$  et de protons. Section efficace totale de production d'ions : ■. Capture électronique sur le proton ( $\sigma_{t,c}$ ) : ● : ce travail, ◇ : E.S. Chambers [31], △ : R. Dagnac et al. [24], ★ : L.H. Toburen et al. [23]. Ionisation directe : ○ : ce travail. Trait continu : section efficace totale de production d'ions (M.E. Rudd et al. [28]). Trait discontinu : estimation de la section efficace de capture électronique (M.E. Rudd et al. [28]). Trait pointillé : section efficace d'émission d'électrons (M.E. Rudd et al. [28]) b) Rapports de branchement : ● : capture électronique sur le proton. ○ : ionisation directe [30].

#### 6.4.3.b Sections efficaces partielles

Les sections efficaces partielles de production en ions ( $\sigma_{p,id}$ ,  $\sigma_{p,c}$ ) sont représentées dans les Figures 6.7 a,b,c,d) pour les productions de l'ion  $\text{H}_2\text{O}^+$  et des fragments  $\text{OH}^+$ ,  $\text{O}^+$  et  $\text{H}^+$ . Les évolutions de ces grandeurs avec l'énergie incidente du faisceau sont toutes équivalentes à celles des sections efficaces partielles de capture électronique et d'ionisation directe de la Figure 6.6 a).

Les rapports de branchements partiels ( $r_p$ ) des différents ions issus de la cible donnent des informations supplémentaires sur les mécanismes des différents canaux de fragmentation observés. Ainsi dans les Figures 6.7 e,f,g,h) sont tracées, dans les cas d'ionisation directe et de

capture électronique, les rapports entre, respectivement, les sections efficaces partielles  $\sigma_{p,id}$ ,  $\sigma_{p,c}$  de chacun des ions et les sections efficaces totales correspondantes  $\sigma_{t,id}$  et  $\sigma_{t,c}$ . Ainsi, par exemple, sur la Figure 6.7 e) sont représentés les rapports de branchements partiels de production de l'ion  $\text{H}_2\text{O}^+$  via l'ionisation directe ( $r_{p,id}(\text{H}_2\text{O}^+) = \sigma_{p,id}(\text{H}_2\text{O}^+)/\sigma_{t,id}$ ) ou via une capture électronique ( $r_{p,c}(\text{H}_2\text{O}^+) = \sigma_{p,c}(\text{H}_2\text{O}^+)/\sigma_{t,c}$ ).

Les différentes figures montrent un résultat surprenant : le rapport de branchement partiel  $r_p$  de production de l'ion  $\text{H}_2\text{O}^+$  via une ionisation directe est toujours plus grand que celui obtenu pour une ionisation avec capture électronique. Ce n'est pas le cas pour la production d'ions résultant de canaux de fragmentation de la molécule d'eau (voir par exemple le cas des protons sur la Figure 6.7 g)) où  $r_p$  pour une ionisation directe est plus petit que celui mesuré pour une ionisation avec capture électronique. Notons que dans le cas de la production de l'ion atomique  $\text{O}^+$ , pour des protons de faible énergie cinétique, le rapport de branchement correspondant à une ionisation directe est alors plus grand que celui associé à une capture électronique.

Les rapports de branchement ont, de plus, une évolution avec l'énergie du faisceau qui dépend de la nature de l'ion. Ainsi, dans le cas de l'ion parent  $\text{H}_2\text{O}^+$ , les rapports de branchement diminuent avec l'énergie du faisceau, tandis que pour l'ensemble des ions issus d'une fragmentation de la molécule, ces rapports de branchement évoluent de manières opposées.

De tels comportements (c.-à-d. une fragmentation plus importante dans le cas de la capture électronique et une dépendance des rapports de branchements avec l'énergie du faisceau incident) pourraient sans doute être liés aux différentes excitations électroniques conduisant à la production de  $\text{H}_2\text{O}^+$  ou d'ions fragments ( $\text{OH}^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{O}^{++}$ ,  $\text{H}^+$ ). Des développements théoriques de l'interaction entre un proton et une molécule d'eau devraient pouvoir rendre compte d'effets observés dans cette expérience, à savoir qu'un échange de charge entre la cible et le projectile donne lieu à des excitations électroniques de la molécule d'eau sensiblement différentes de celles résultantes d'une ionisation directe.



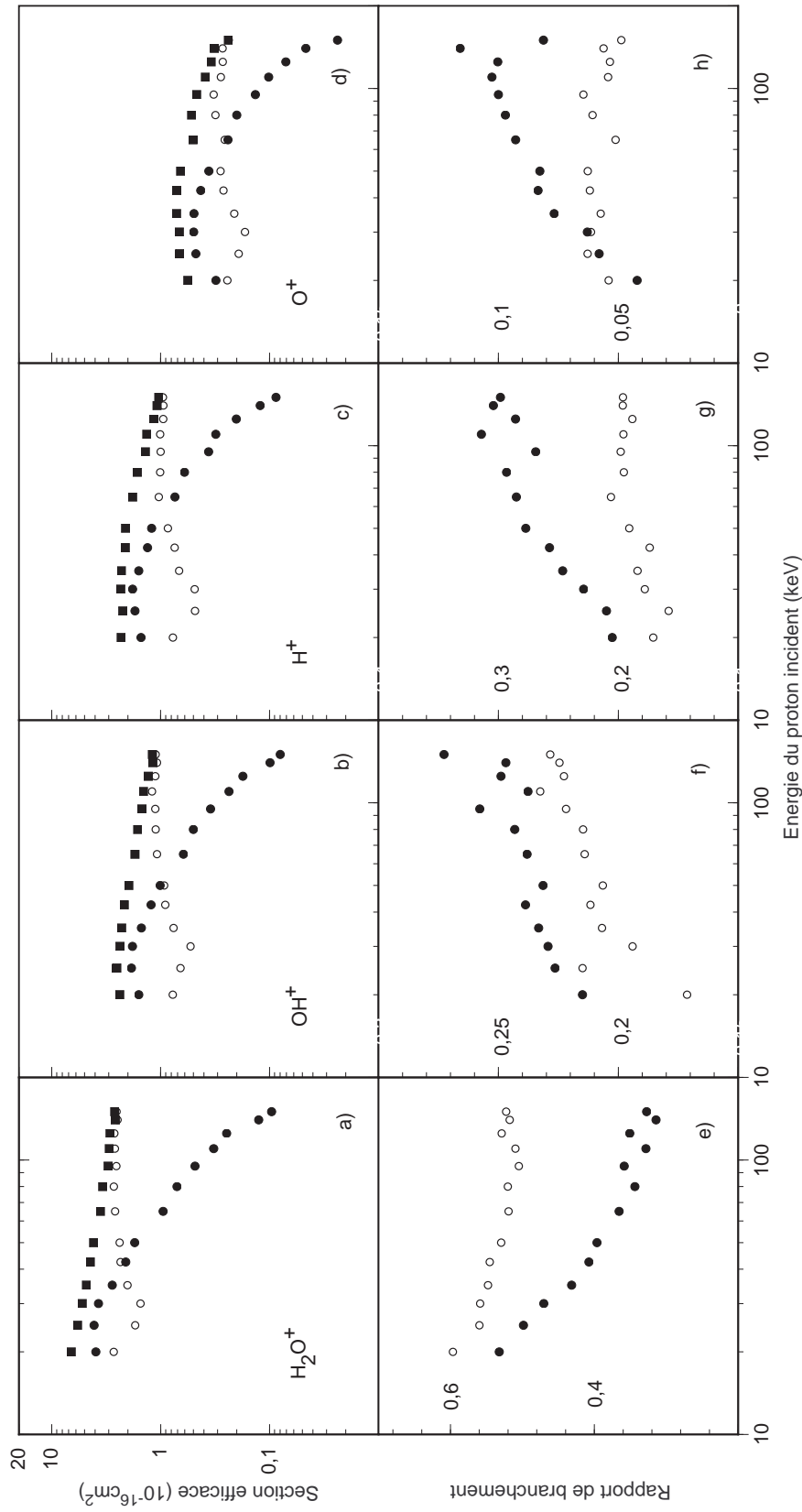


FIG. 6.7: Figures a,b,c,d)  $\blacksquare$  : sections efficaces de production des ions ( $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{O}^+$ ).  $\bullet$  : section efficace partielle de capture électronique ( $\sigma_{p,c}$ ).  $\circ$  : section efficace partielle d'ionisation directe ( $\sigma_{p,id}$ ). Figures e,f,g,h) Pour chacun des types d'ions sont représentés les rapports de branchement  $r_p$  ( $\sigma_{p,c}/\sigma_{t,c}$  et  $\sigma_{p,id}/\sigma_{t,id}$ ) respectivement pour une capture électronique ( $\bullet$ ) et pour une ionisation directe ( $\circ$ ) [30].

## 6.5 Ionisation de molécules d'eau induite par collision avec des atomes d'hydrogène

### 6.5.1 Calibration et analyse des données

Dans le cas de collisions avec des protons, la détermination des sections efficaces de production des différents ions a été rendue possible en se calibrant sur les valeurs des sections efficaces totales et absolues de production d'ions publiées par M.E. Rudd et al [28].

A la suite d'analyses complémentaires des données précédentes, il apparaît que l'épaisseur du jet gazeux constitué de molécules d'eau ne varie pas sensiblement au cours de l'expérience (d'une durée d'une douzaine d'heures). On peut estimer, sur l'ensemble des données, que les fluctuations de l'épaisseur de cible au cours d'une même journée sont de l'ordre de 5%. En effectuant, dans la même journée, l'acquisition des données pour un faisceau de protons et puis pour un faisceau d'atomes d'hydrogène de même énergie incidente, on détermine la section efficace d'ionisation induite par collision avec un atome d'hydrogène.

Soient  $\sigma_{ion}(H^+)$  et  $\sigma_{ion}(H)$  les sections efficaces totales de production d'ions induite par une collision respectivement avec un proton et un atome d'hydrogène, et ce, pour une énergie incidente donnée. Appelons  $N_{inc}(H^+)$  et  $N_{inc}(H)$  le nombre de projectiles incidents pour des faisceaux constitués respectivement de protons et d'atomes d'hydrogène. Pour une épaisseur de cible  $\epsilon$ , désignons par  $N(H^+, \epsilon)$  et  $N(H, \epsilon)$  les nombres d'événements d'ionisation de la molécule d'eau induite par collision avec un proton ou un atome d'hydrogène. Ces grandeurs sont reliées entre elles par les relations :

$$N(H^+, \epsilon) = \sigma_{ion}(H^+) N_{inc}(H^+) \epsilon \quad (6.11)$$

$$et N(H, \epsilon) = \sigma_{ion}(H) N_{inc}(H) \epsilon \quad (6.12)$$

Ainsi pour une épaisseur de cible  $\epsilon$  constante au cours des deux séries de mesure on obtient :

$$\frac{N(H^+, \epsilon)}{N(H, \epsilon)} = \frac{\sigma_{ion}(H^+)}{\sigma_{ion}(H)} \frac{N_{inc}(H^+)}{N_{inc}(H)} \quad (6.13)$$

Excepté  $\sigma_{ion}(H)$ , les autres grandeurs sont soit déterminées expérimentalement, soit données par les mesures publiées par M.E. Rudd et al [28]. Aussi, il est possible d'effectuer des mesures de sections efficaces de production d'ions résultant de collisions entre des molécules d'eau et des atomes d'hydrogène.

### 6.5.2 Sections efficaces des différents ions après la collision

La Figure 6.8 représente l'évolution, avec l'énergie du faisceau, des sections efficaces de production des ions résultant de collisions entre des molécules d'eau et des atomes d'hydrogène. Contrairement au cas des protons (Figure 6.5), les évolutions de ces sections efficaces sont semblables pour l'ensemble des ions. On observe dans tous les cas un maximum des sections efficaces

pour une énergie cinétique de l'ordre de 50 keV. Ce maximum est d'autant plus marqué lorsque l'on passe de l'ion  $\text{H}_2\text{O}^+$ , aux ions  $\text{OH}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{O}^{++}$ . Notons que l'importance relative des différents ions est semblable à celle observée pour des collisions avec des protons. On observe toujours une prédominance de la production de l'ion  $\text{H}_2\text{O}^+$  et une production des ions  $\text{OH}^+$  et  $\text{H}^+$  très similaire. Les productions des ions  $\text{O}^+$  et  $\text{O}^{++}$  sont toujours respectivement de un et de deux ordres de grandeurs inférieures à la production de l'ion  $\text{H}_2\text{O}^+$ .

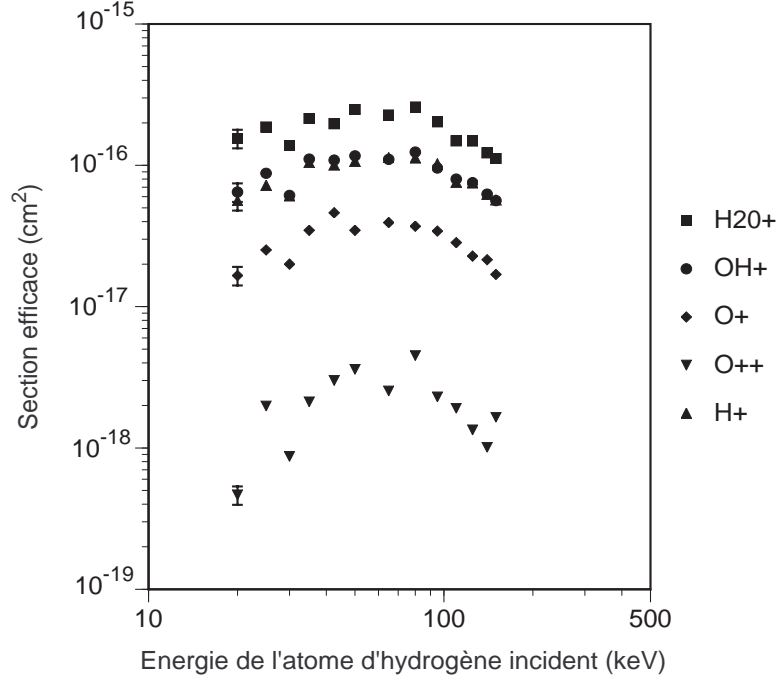


FIG. 6.8: Sections efficaces de production des ions issus de la molécule d'eau à la suite d'une collision avec un atome d'hydrogène (la précision est estimée à 15%).

### 6.5.3 Ionisation sans et avec perte électronique

Les sections efficaces mesurées des canaux d'ionisation peuvent être classées de deux manières : d'une part en fonction de l'état de charge final du projectile, d'autre part en fonction de l'état (dissociatif ou non) de la molécule d'eau ionisée. La détection de l'état de charge final du projectile conduit à différencier l'ionisation associée à une perte électronique de l'atome d'hydrogène (proton détecté) de l'ionisation sans perte électronique de l'atome d'hydrogène incident. On parlera alors de sections efficaces partielles d'ionisation avec perte électronique ( $\sigma_{p,ap}$ ) ou sans perte électronique ( $\sigma_{p,sp}$ ).

### 6.5.3.a Section efficace totale

Sur la Figure 6.9 a) est reportée l'évolution des sections efficaces totales d'ionisation de la molécule d'eau, en fonction de l'énergie incidente de l'atome d'hydrogène, et ce, en différenciant les canaux d'ionisation sans perte électronique ( $\sigma_{t,sp}$ ) des canaux avec perte électronique ( $\sigma_{t,ap}$ ). Sont également reportées nos mesures de sections efficaces totales de production d'ions et celles publiées par M. A. Bolorizadeh et al. [32]. Ces dernières sections efficaces obtenues indirectement à partir de sections efficaces d'éjection d'électrons de la vapeur d'eau à la suite d'impact d'atomes d'hydrogène sont systématiquement plus grandes que nos valeurs expérimentales.

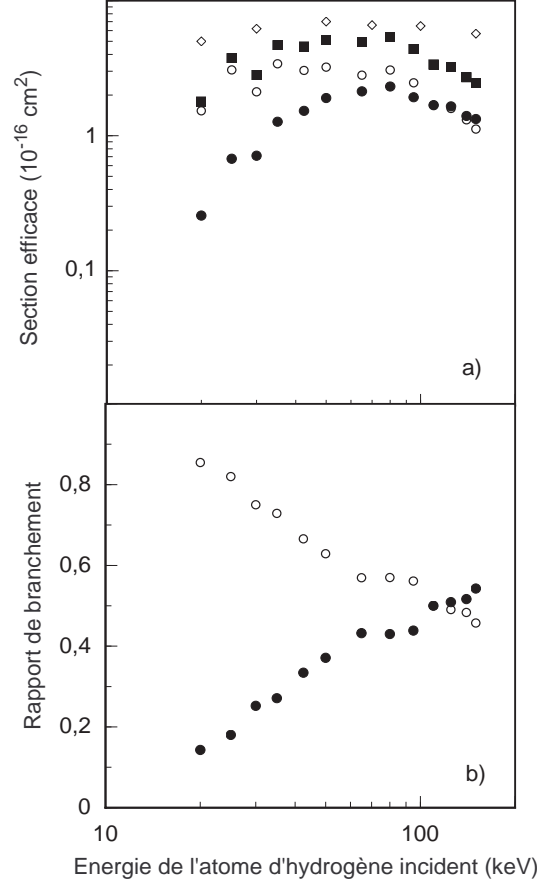


FIG. 6.9: a) Sections efficaces des ions issus de  $\text{H}_2\text{O}$  à la suite d'une collision avec un atome d'hydrogène. Sections efficaces totales : ■ : nos données, ◇ : M.A. Bolorizadeh et al. Ionisation avec perte électronique de l'atome d'hydrogène ( $\sigma_{t,ap}$ ) : ● : ce travail. Ionisation sans perte électronique ( $\sigma_{t,sp}$ ) : ○ : ce travail. b) Rapport de branchement : ● : ionisation avec perte électronique de l'atome d'hydrogène. ○ : ionisation sans perte électronique.

La section efficace associée à une perte électronique de l'atome d'hydrogène présente un maximum pour une énergie de faisceau de l'ordre de 80 keV. Dans le cas de la section efficace d'ionisation sans perte électronique, le maximum observé est moins piqué et se situe autour

d'une énergie de l'ordre de 30 à 40 keV. Signalons que l'écart entre ces deux sections efficaces augmente lorsque l'énergie cinétique de l'atome d'hydrogène diminue, atteignant près d'un ordre de grandeur pour une énergie incidente de 20 keV.

L'importance relative entre ces canaux est donnée par la Figure 6.9 b). Elle représente l'évolution des rapports de branchement de ces canaux par rapport à la section efficace totale d'ionisation à savoir  $\sigma_{t,sp}/(\sigma_{t,sp}+\sigma_{t,ap})$  et  $\sigma_{t,ap}/(\sigma_{t,sp}+\sigma_{t,ap})$ . Le rapport de branchement associé au canal d'ionisation sans perte électronique augmente de manière monotone quand l'énergie du faisceau diminue, et ce, au détriment du rapport de branchement associé au canal d'ionisation avec perte électronique de la part du projectile. Il apparaît cependant que pour les plus grandes énergies de collision (supérieures à 120 keV), c'est l'ionisation avec perte électronique de la part de l'atome d'hydrogène qui devient le canal prédominant.

### 6.5.3.b Sections efficaces partielles

La Figure 6.10 représente les sections efficaces partielles ( $\sigma_{sp}$  et  $\sigma_{ap}$ ) et les rapports de branchements de production en ions pour les différents processus. L'ensemble des sections efficaces (Figures 6.10 a,b,c,d)) présentent les mêmes évolutions que celles observées pour les sections efficaces d'ionisation de la Figure 6.9 a).

Sur la Figure 6.10 e) sont reportés, dans le cas de la production de l'ion  $\text{H}_2\text{O}^+$ , les rapports de branchement partiels associés à une ionisation sans perte électronique ( $r_{p,sp}(\text{H}_2\text{O}^+) = \sigma_{p,sp}(\text{H}_2\text{O}^+)/\sigma_{t,sp}$ ) ou associés à une perte électronique de la part du projectile ( $r_{p,ap}(\text{H}_2\text{O}^+) = \sigma_{p,ap}(\text{H}_2\text{O}^+)/\sigma_{t,ap}$ ). L'étude de ces rapports de branchements, ainsi que ceux des Figures 6.10 f, g, h), montre que l'on ne discerne pas une prédominance d'un processus par rapport à un autre. Ces résultats indiquent que les canaux d'ionisation de la molécule d'eau ne dépendent pas de la modification de l'état de charge du projectile. De plus, les rapports de branchement partiels dépendent peu de l'énergie du faisceau. Aussi, les résultats de cette étude expérimentale laissent supposer que les excitations électroniques conduisant à l'ionisation de la molécule d'eau sont, en première approximation, indépendantes de l'excitation électronique que peut subir l'atome d'hydrogène au cours de la collision.

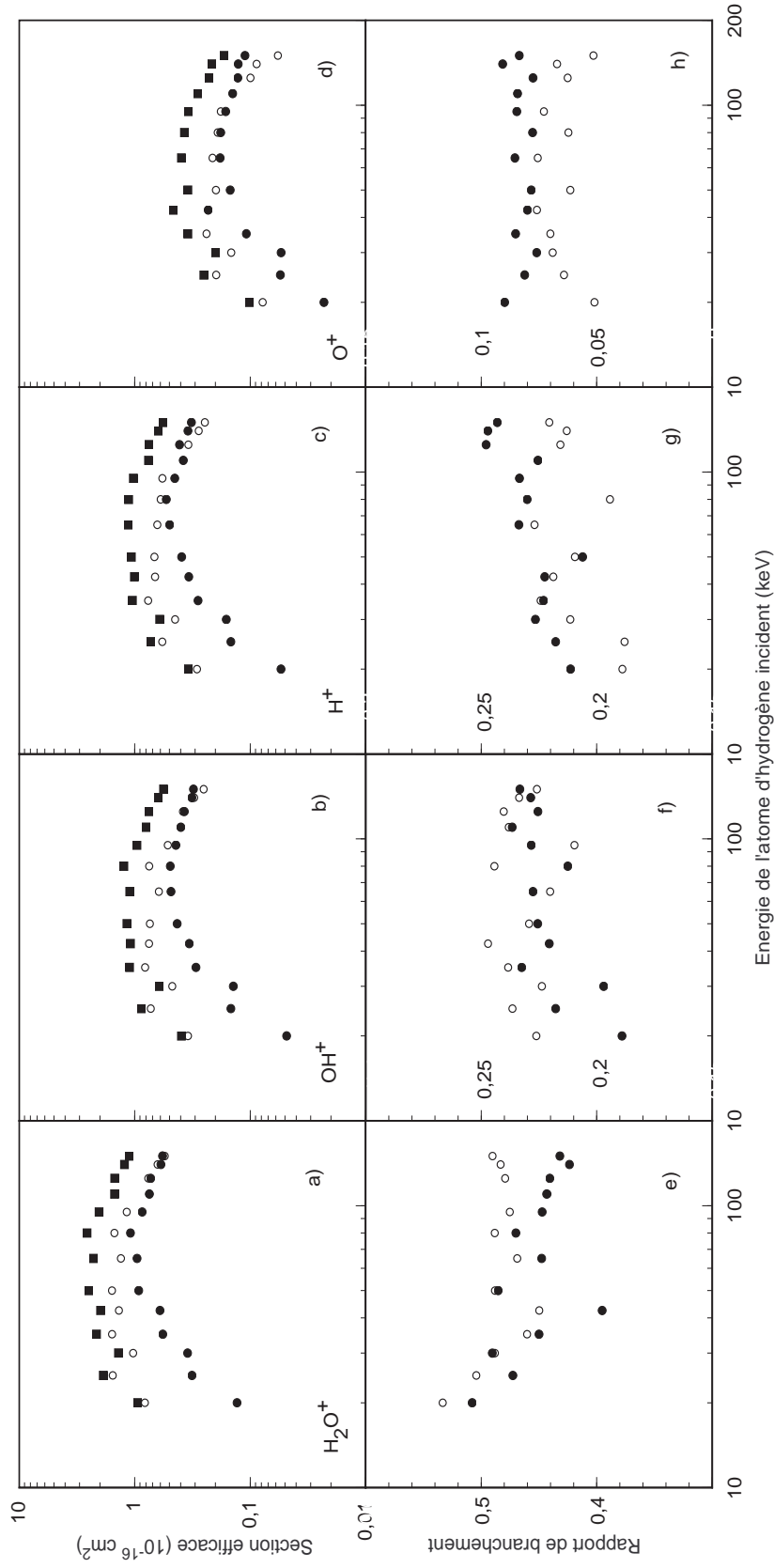


FIG. 6.10: (Figures a,b,c,d) ■ : sections efficaces partielles d'ionisation ( $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{O}^+$ ). ● : section efficace partielle d'ionisation avec perte électronique de l'atome d'hydrogène ( $\sigma_{p,ap}$ ). ○ : section efficace partielle d'ionisation sans perte électronique ( $\sigma_{p,sp}$ ). Figures e,f,g,h) Pour chacun des types d'ions sont représentés les rapports  $r_p = \sigma_p / \sigma_t$  respectivement avec (●) ou sans perte électronique (○).

## 6.6 Echange de charge du projectile

### 6.6.1 Evolution des échanges de charge avec l'énergie incidente du projectile

Le dispositif expérimental, par la détermination de l'état de charge final du projectile, permet de mesurer des sections efficaces d'échange de charge dans les deux cas suivants : perte électronique de l'atome d'hydrogène après une collision avec une molécule d'eau ( $\sigma_{01}$ ) et capture électronique d'un proton ( $\sigma_{10}$ ). La Figure 6.11 représente l'évolution de ces deux sections efficaces mesurées pour des énergies incidentes comprises entre 20 et 150 keV. Sur cette figure sont également reportées les valeurs de  $\sigma_{10}$  obtenues par R. Dagnac et al [24], E.S. Chambers [31] et celles de  $\sigma_{01}$  obtenues par R. Dagnac et al [24] et L.H. Toburen [23]. Nous avons également reporté la section efficace de capture électronique déterminée par M.E. Rudd et al [28]. En considérant que les processus de capture-ionisation sont minoritaires devant ceux de capture, il apparaît que cette estimation est très proche de  $\sigma_{10}$ .

Nos mesures montrent que la section efficace  $\sigma_{10}$  décroît rapidement quand l'énergie incidente augmente, perdant près de deux ordres de grandeurs entre 20 et 150 keV tandis que la section efficace de perte électronique de l'atome d'hydrogène  $\sigma_{01}$  augmente faiblement avec l'énergie du faisceau entre 20 et une centaine de keV, puis diminue au-dessus de 120 keV. A 50 keV, la section efficace de capture électronique est égale à celle de perte électronique. Pour des énergies de faisceau plus basses, la section efficace de capture électronique sur le proton est plus importante que celle de perte électronique sur l'atome d'hydrogène. C'est l'inverse qui se produit pour des énergies plus importantes. Nos mesures de  $\sigma_{10}$  sont proches de celles mesurées par les autres auteurs. Il en est de même pour  $\sigma_{01}$  par rapport à celles de R. Dagnac et al. Notons qu'à 100 keV, notre valeur de  $\sigma_{10}$  est plus grande que celle mesurée par L.H. Toburen et al.

### 6.6.2 Ionisation de l'eau et nature du projectile en milieu condensé

Un faisceau initialement ionique, de vitesse homogène, traversant une cible épaisse, atteint rapidement un équilibre de charge. Pour une vitesse donnée, ce faisceau est composé, dans le milieu, de fractions  $\Phi_i$  des espèces ioniques de charge  $i$ . On parle d'équilibre de charge lorsque ces fractions restent stationnaires sur de faibles épaisseurs dans le cadre de milieux condensés (quelques dizaines de nm). A titre d'exemple, l'équilibre de charge est atteint en  $2 \cdot 10^{-15}$  s pour un faisceau d'hydrogène d'énergie 800 keV/u dans une cible de carbone [33], et ce, après la traversée d'une dizaine de couches atomiques.

A l'équilibre de charge, un faisceau initialement formé de protons, traversant un milieu constitué d'eau est composé de protons et d'atomes d'hydrogène dont les fractions  $\Phi_1$  et  $\Phi_0$  sont

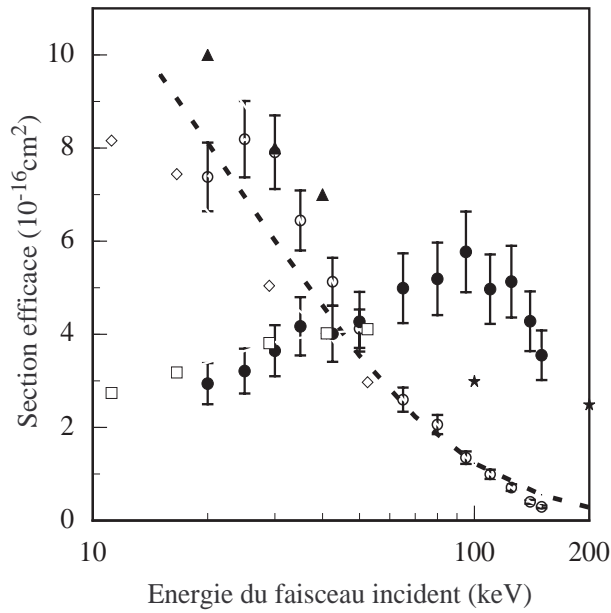


FIG. 6.11: Sections efficaces d'échange de charge en fonction de l'énergie du faisceau incident.  $\sigma_{10}$  :  $\circ$  : ce travail,  $\blacktriangle$  : E.S. Chambers [31],  $\diamond$  : R. Dagnac et al. [24],  $\sigma_{01}$  :  $\bullet$  : ce travail,  $\square$  : R. Dagnac et al. [24],  $\star$  : L.H. Toburen et al. [23], ligne discontinue : estimation de la capture électronique par un proton de M.E. Rudd et al. [28].

données en première approximation par [19] :

$$\Phi_0 = \frac{\sigma_{10}}{\sigma_{10} + \sigma_{01}} \quad (6.14)$$

$$\Phi_1 = \frac{\sigma_{01}}{\sigma_{10} + \sigma_{01}} \quad (6.15)$$

Signalons que nous négligeons les canaux de formation de l'ion  $H^-$ , ceux-ci présentant des sections efficaces de l'ordre de  $10^{-19} \text{ cm}^2$  et par conséquent très faibles comparées à  $\sigma_{10}$  et  $\sigma_{01}$ .

A partir des mesures d'échange de charge effectuées précédemment, il est possible de déterminer la distribution des états de charge du faisceau dans un milieu constitué de vapeur d'eau en fonction de l'énergie cinétique moyenne du faisceau. Les fractions de protons  $\Phi_1$  et d'atomes d'hydrogène  $\Phi_0$  sont reportées dans la Figure 6.12. Sur cette figure sont également reportées les différentes fractions d'état de charge mesurées par R. Dagnac et al [24] et M. Roos [34]. La fraction  $\Phi_1$  de protons dans le faisceau diminue au détriment de la fraction  $\Phi_0$  d'atomes d'hydrogène. L'égalité entre les fractions  $\Phi_0$  et  $\Phi_1$  est observée pour une énergie incidente moyenne de l'ordre de 50 keV, les protons étant majoritaires pour des énergies supérieures à 50 keV et minoritaires pour des valeurs inférieures. De plus, pour des énergies cinétiques supérieures à 150 keV, on peut considérer que la fraction d'atomes d'hydrogène devient négligeable par rapport à celle des protons. Ainsi, à partir de ces résultats, on constate que pour réaliser une description correcte de l'inactivation cellulaire, la modification de la



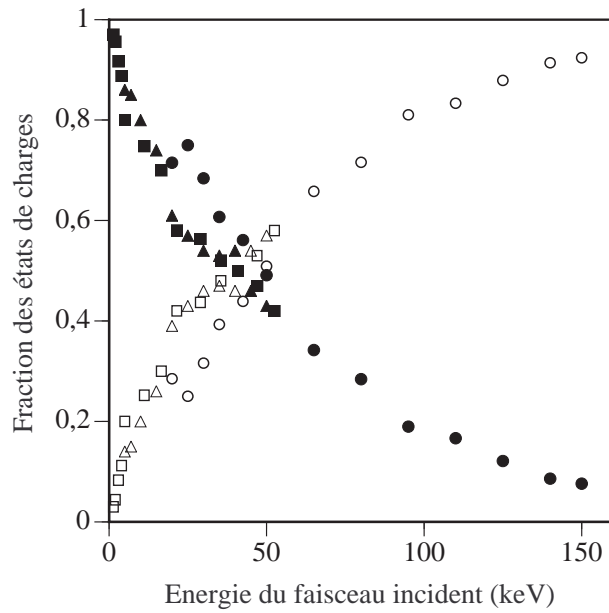


FIG. 6.12: Distribution en charge à l'équilibre d'un faisceau incident de protons se propageant dans une cible de vapeur d'eau en fonction de l'énergie du faisceau incident. Fraction  $\Phi_1$  de protons :  $\circ$  : ce travail,  $\square$  : R. Dagnac et al. [24],  $\Delta$  : M. Roos [34]. Fraction  $\Phi_0$  d'atomes d'hydrogène :  $\bullet$  : ce travail,  $\blacksquare$  : R. Dagnac et al. [24],  $\blacktriangle$  M. Roos [34].

nature du faisceau (initialement formé de protons) doit être prise en considération dans cette gamme d'énergie incidente. Soulignons toutefois que nos estimations des fractions présentent des différences avec celles mesurées par Dagnac et al et M. Roos pour des énergies incidentes inférieures à 50 keV : notre estimation indique en effet la présence d'un plus grand nombre d'atomes d'hydrogène. Rappelons que nos valeurs sont effectuées à partir de mesures de sections efficaces d'échange de charge réalisées dans des conditions de collision unique avec des atomes d'hydrogène probablement dans l'état fondamental. Dans le cas des expériences de R. Dagnac et al et de M. Roos, les mesures ont été effectuées dans des conditions de collision unique, mais avec un faisceau de protons. Les atomes d'hydrogène formés à la suite d'une première collision n'ont pas le temps de se désexciter avant une deuxième interaction et pourrait dans ce cas perdre plus facilement leur électron.

Nos résultats sur l'échange de charge sont à examiner en rapport avec ceux obtenus pour la production d'ions issus de l'eau. Les résultats des mesures de sections efficaces totales de production d'ions par impact de protons ( $\sigma_t(\text{H}^+)$ ) ou d'atomes d'hydrogène ( $\sigma_t(\text{H})$ ) sont représentés sur la Figure 6.13 pour des faisceaux d'énergie comprise entre 20 et 150 keV. Soulignons que ces sections efficaces ont été aussi reportées dans les Figures 6.6 a) ( $\sigma_t(\text{H}^+)$ ) et 6.9 a) ( $\sigma_t(\text{H})$ ).

Comme dans le cas de l'échange de charge, la production en ions présente une évolution

différente selon la nature du faisceau incident (protons ou atomes d'hydrogène). Avec des protons, la section efficace décroît de manière monotone quand l'énergie du faisceau augmente. Avec un faisceau d'atomes d'hydrogène, la section efficace d'ionisation présente un maximum à une énergie de l'ordre de 50 keV, tout en ayant, sur toute la gamme en énergie incidente, une valeur plus faible que celle obtenue dans le cas d'impacts de proton. Cette différence de comportement est sans doute due au processus de capture qui intervient dans le cas de collision avec des protons à basse énergie incidente et qui est minoritaire dans le cas de collisions avec des atomes d'hydrogène.

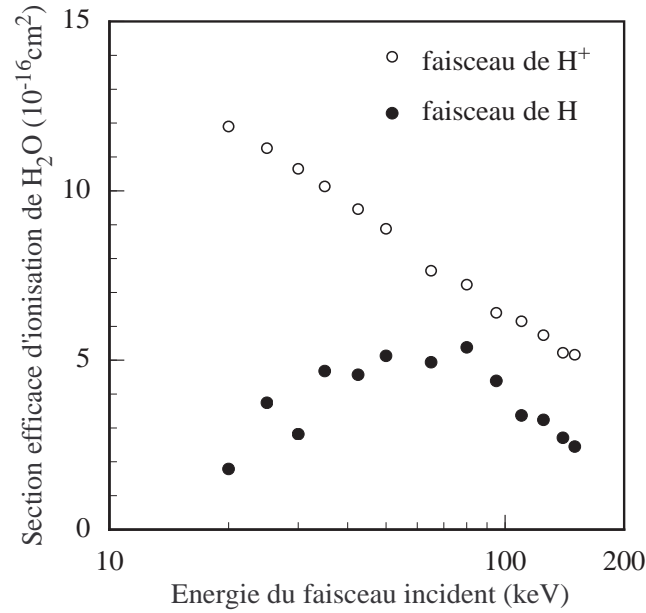


FIG. 6.13: Section efficace de production d'ions issus de molécules d'eau en fonction de l'énergie du faisceau :  $\circ$  collisions avec des protons ( $\sigma_t(H^+)$ )  $\bullet$  collisions avec des atomes d'hydrogène ( $\sigma_t(H)$ ).

L'ensemble de ces résultats doivent être reliés à l'évolution du pouvoir d'arrêt du proton dans l'eau de la Figure 6.4. En effet, dans cette gamme d'énergie, la perte d'énergie de la part du projectile est essentiellement liée aux interactions projectile-molécule d'eau donnant lieu à des excitations électroniques de H<sub>2</sub>O.

Les résultats précédents montrent que dans un milieu constitué d'eau :

\* à haute énergie incidente (supérieure à 100 keV), le faisceau, initialement constitué de protons reste majoritairement un faisceau chargé, la section efficace de capture électronique du proton étant beaucoup plus faible que celle de perte électronique de l'atome d'hydrogène. Ainsi, quand la vitesse augmente, c'est la section efficace de production d'ions par impact de protons qu'il faut prendre en compte ;

\* à basse énergie incidente (20-40 keV), le faisceau est essentiellement constitué d'atomes d'hydrogène, la section efficace de capture électronique du proton étant supérieure à celle de perte électronique de l'atome d'hydrogène. Aussi, à basse énergie, c'est la section efficace d'ionisation de l'eau par impacts d'atomes d'hydrogène qu'il faut prendre en compte.

Sur la base des résultats précédents, il est possible d'estimer la section efficace moyenne de production d'ions issus d'une molécule d'eau pour un faisceau initialement constitué de protons dans un milieu constitué d'eau. Cette section efficace ( $\sigma_m$ ) est donnée pour une énergie incidente fixée par :

$$\sigma_m = \Phi_0 \sigma_t(H) + \Phi_1 \sigma_t(H^+) \quad (6.16)$$

Sur la Figure 6.14 nous avons représenté l'évolution de  $\sigma_m$  avec l'énergie du faisceau incident. On observe un maximum de cette section efficace pour une énergie de l'ordre de 50 keV. A titre de comparaison l'évolution de  $\sigma_t(H^+)$  (section efficace de production d'ion de  $H_2O$  par impact de protons) est également représenté (données de M.E. Rudd et al. [28]). On constate que  $\sigma_t(H^+)$  décroît de manière monotone avec l'énergie du faisceau incident entre 20 et 500 keV. Cette dépendance avec l'énergie incidente est en contradiction avec celle de la section efficace d'arrêt qui, elle, présente un maximum autour d'une énergie incidente de l'ordre de 80 keV (Figure 6.4).

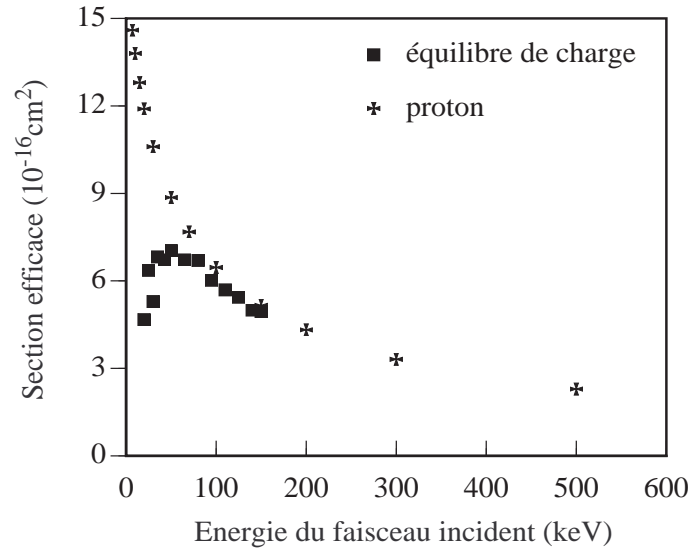


FIG. 6.14: ■ : Section efficace  $\sigma_m$  moyenne de production d'ions dans le cadre de l'hypothèse de l'équilibre de charge (ce travail). ✱ Section efficace totale d'ionisation d'une molécule d'eau par impact de protons (M.E. Rudd et al. [28]).

Par contre, la section efficace moyenne de production d'ions, dont l'estimation est basée sur l'hypothèse d'un faisceau ayant atteint un équilibre en charge donne une évolution tout à fait similaire à celle du pouvoir d'arrêt. Le maximum du pouvoir d'arrêt pour une énergie

incidente de 80 keV est lié à une modification de l'état de charge du faisceau incident qui est composé majoritairement d'atomes d'hydrogène pour des énergies incidentes plus basses. Cette espèce est beaucoup moins efficace qu'un proton pour ioniser une molécule d'eau. Ceci est à l'origine de la brusque diminution de la section efficace d'arrêt lorsque l'énergie cinétique décroît au-dessous de 80 keV (Figure 6.4).

Par rapport à l'inactivation cellulaire, on pourrait penser qu'un faisceau (initialement de protons) doit être d'autant plus efficace que son énergie cinétique moyenne, dans le noyau cellulaire, est proche de 80 keV. Dans un milieu, c'est en effet à cette énergie incidente que les molécules d'eau sont le plus facilement ionisables, conduisant ainsi, à priori, à un plus grand nombre de dégâts dans le noyau cellulaire. Ces considérations sont cependant en désaccord avec les observations de M. Belli et al. [7] (Figure 6.2) : ils observent en effet un maximum de l'inactivation pour une énergie incidente moyenne de l'ordre du MeV. Quant à M. Folkard et al. [4], ils présentent une évolution de l'inactivation cellulaire plus conforme à celle de la section efficace moyenne de production d'ions issus de l'eau : leurs mesures, effectuées à partir de 600 keV/u, montrent une diminution de ce phénomène lorsque l'énergie incidente augmente.

La vitesse du projectile est difficile à estimer dès que l'on passe à des études à l'échelle cellulaire. Des études portant sur des agrégats de molécules biologiques permettraient de s'affranchir de cette difficulté, la vitesse relative du projectile ne diminuant que faiblement au cours de l'étape de collision avec un système moléculaire. Cependant, on peut se demander si la vitesse relative du projectile est la seule grandeur pertinente pour étudier les effets des rayonnements ionisants. Par exemple, l'étude de la fragmentation des agrégats d'hydrogène a montré qu'il est possible d'estimer, à partir des canaux de fragmentation, l'énergie déposée dans le système moléculaire au cours de l'étape de collision, et nous avons vu dans le chapitre 5, que cette méthode permet de développer une approche statistique de la fragmentation des agrégats d'hydrogène. On peut penser que par une démarche similaire on pourrait estimer l'énergie déposée dans la matière par un rayonnement ionisant à partir des différents canaux de fragmentation de la molécule isolée.

## 6.7 Conclusion

Les premiers résultats d'une analyse événement par événement de la production d'ions à la suite de collisions entre une molécule d'eau et un proton ou un atome d'hydrogène ont été présentés dans ce chapitre. Cette étude a été réalisée en ajoutant un spectromètre à temps de vol au dispositif expérimental précédent. L'ensemble des données (ions issus de la cible d'eau et état de charge final du projectile) sont alors obtenues en coïncidence. A notre connaissance, c'est la première fois que des mesures de sections efficaces d'ionisation de l'eau par impact de protons et d'atomes d'hydrogène ont été obtenues (dans la gamme d'énergie cinétique comprise entre 20 et 150 keV), incluant des sections efficaces totales et partielles et en différenciant d'une part l'ionisation directe de la capture électronique pour des collisions avec un proton, d'autre part, l'ionisation sans perte électronique de l'ionisation avec perte électronique pour des collisions avec un atome d'hydrogène.

Ces données sont d'une grande importance en physique des collisions où les mesures effectuées à des vitesses intermédiaires sont peu nombreuses, mais nécessaires pour les théoriciens. Dans cette gamme de vitesse, la fragmentation des molécules peut être décrite en 2 étapes (comme cela a été montré dans le chapitre 3) : excitation de la molécule suivie de sa relaxation. L'étude des sections efficaces des différents canaux montre que dans le cadre des collisions avec des protons, les états d'excitation de la molécule d'eau dépendent de l'état de charge final du projectile et donc de la nature de l'interaction (ionisation directe ou capture électronique). Dans le cadre de collisions avec des atomes d'hydrogène, l'étude des sections efficaces d'ionisation associées ou non à une perte électronique de l'atome d'hydrogène montre que les états d'excitation de la molécule d'eau semblent être indépendants des excitations électroniques que peut subir le projectile.

Ces données apportent, de plus, des informations sur les changements de charge du projectile dans un milieu et permettent d'interpréter l'évolution du pouvoir d'arrêt du proton dans de l'eau, d'une part, en terme d'équilibre de charge, d'autre part, en terme de perte d'efficacité de l'atome d'hydrogène vis-à-vis de l'ionisation de l'eau. Ces résultats sont à reconsidérer si on les compare à ceux portant sur l'inactivation cellulaire induite par impact de protons. On voit cependant qu'il n'est pas évident de relier directement l'ensemble des derniers résultats. Il reste à réaliser de nombreuses études pour comprendre les mécanismes des différentes étapes de l'inactivation cellulaire.

# Bibliographie

- [1] M. Tubiana, J. Dutreix, P. Jockey, Bases physiques de la radiothérapie et de la radiobiologie, 1963, Paris : Masson et Cie
- [2] M. Belli, R. Cherubini, G. Galeazzi, S. Mazzucato, G. Moschini, O. Sapor, G. Simone, M.A. Tabocchini, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A256 (1987) 576
- [3] C. Champion, Thèse de Doctorat, Université Denis Diderot, 1999
- [4] M. Folkard, K.M. Prise, B. Vojnovic, H.C. Newman, M.J. Roper, B.D. Michael, Int. J. Radiat. Biol., 69 (1996) 729
- [5] A.M. Kellerer, H.H. Rossi, Curr. Top. Radiat. Res., Q8 (1972) 85
- [6] D.T. Goodhead, D.J. Brenner, Phys. Med. Biol., 28 (1983) 485
- [7] M. Belli, F. Ceras, R. Cherubini, M. Dalla Vecchia, A.M.I. Haque, F. Ianzini, G. Moschini, O. Sapor, G. Simone, M.A. Tabocchini, P. Tiveron, Int. J. Radiat. Biol., 74 (1998) 501
- [8] C. Desfrancois, H. Abdoul-Carime, C.P. Schultz, J.P. Schermann, Science, 269 (1995) 1707
- [9] C. Desfrancois, H. Abdoul-Carime, J.P. Schermann, J. Chem. Phys., 104 (1996) 7792
- [10] M. Dingfelder, M. Inokuti, H. G. Paretzke, Radiat. Phys. Chem., 59 (2000) 255
- [11] S. Uehara, L. H. Toburen, W. E. Wilson, D. T. Goodhead, H. Nikjoo, Radiat. Phys. Chem., 59 (2000) 1
- [12] L.C. Northcliffe, R.F. Schilling, Nucl. Data tables section A, 7 (1970) 233
- [13] F. Hubert, A. Fleury, R. Bimbot, D. Gardes, Ann. de Phys., Supplement 5 (1980) 214
- [14] D.N.F Dunbar, H.K. Reynolds, W.A. Wenzel, W. Whaling, Bull. Am. Phys. Soc., 27 (1952) 6
- [15] J.A. Phillips, Phys. Rev., 90 (1953) 532
- [16] W.A. Wenzel, W. Whaling, Phys. Rev., 87 (1952) 499
- [17] ICRU Report 49 (1993) International Commision on Radiation Units and Measurements, Bethesda, Maryland.
- [18] P. Bauer, W. Käferböck, V. Necas, Nucl. Instr. Meth., 93 (1994) 132

- [19] S.K. Allison, S.D. Warshaw, *Rev. Mod. Phys.*, 25 (1953) 779
- [20] N. Bohr, *Phys. Rev.* 58 (1940) 654 ; 59 (1941) 270
- [21] Molecules of Biological Interest in the Gas Phase, Experimental Tools and Quantum Chemistry EuroConference, Euresco Conference, Centre de Physique des Houches, France, 13-18 May 2000
- [22] E.W. Mc Daniel, J.B.A. Mitchell, M.E. Rudd, *Atomic Collisions*, Wiley, New York, 1993
- [23] L.H. Toburen, M.Y. Nakai, R.A. Langley, *Phys. Rev.*, 171 (1968) 114
- [24] R. Dagnac, D. Blanc, D. Molina, *J. Phys. B*, 3 (1970) 1239
- [25] L.H. Toburen, W.E. Wilson, *J. Chem. Phys.*, 66 (1977) 5202
- [26] M.A. Bolorizadeh, M.E. Rudd, *Phys. Rev. A*, 33 (1986) 888
- [27] L.H. Toburen, W.E. Wilson, R.J. Popowich, *Radiat. Res.*, 82 (1980) 27
- [28] M.E. Rudd, T.V. Goffe, R.D. Dubois, L.H. Toburen, *Phys. Rev. A*, 31 (1985) 492
- [29] U. Werner, K. Beckord, J. Becker, H.O. Lutz, *Phys. Rev. Letters*, 74 (1995) 1962
- [30] F. Gobet, B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, M. Carré, M. Lezius, P. Scheier, T.D. Märk, *Phys. Rev. Lett.*, 86 (2001) 3751
- [31] E.S. Chambers, *UCRL*, 14 (1965) 214
- [32] M.A. Bolorizadeh, M.E. Rudd, *Phys. Rev. A*, 33 (1986), 893
- [33] M.J. Gaillard, J.C. Poizat, A. Ratkowski, J. Remillieux et M. Auzas, *Phys. Rev. A*, 16 (1977) 2323
- [34] M. Roos, *Rev. Sci. Instrum.*, 36 (1965) 544





# Conclusion

La fragmentation d'agrégats d'hydrogène chargés  $\text{H}_3^+(\text{H}_2)_m$  induite par collision avec un atome à haute vitesse ( $\sim c/100$ ) présente une grande diversité de canaux : l'agrégat peut perdre une ou plusieurs molécules (voire se dissocier complètement) à la suite d'une excitation électronique, de l'ionisation d'un ou de plusieurs de ses constituants, ou après une capture électronique.

L'un des enjeux de cette expérience de fragmentation était l'étude statistique de la fragmentation, et plus particulièrement l'étude des distributions en taille des fragments. En effet, le dispositif expérimental a été conçu pour permettre d'identifier les fragments, et ce, pour chaque agrégat incident et pour l'ensemble des canaux de fragmentation.

La collision à haute vitesse présente une spécificité qui a guidé le travail d'analyse. En effet, en raison du faible temps d'interaction, on peut caractériser la fragmentation d'un système moléculaire en deux étapes : d'une part une étape d'excitation de la molécule au cours de la collision, d'autre part une étape de relaxation du système moléculaire excité.

Compte tenu de la structure des agrégats d'hydrogène chargés, un coeur ionisé  $\text{H}_3^+$  entouré de molécules de  $\text{H}_2$ , l'étape de collision peut être pensée comme une interaction de l'atome d'hélium sur une ou plusieurs molécules de l'agrégat.

L'ensemble des résultats disponibles dans la littérature portant sur des collisions entre un atome d'hélium et un ion moléculaire  $\text{H}_3^+$  ou une molécule  $\text{H}_2$ , mais aussi entre un atome d'hélium et un proton ou un atome d'hydrogène permettent de préciser le type d'interaction. Pour une vitesse relative de collision de 60 keV/u la capture électronique et l'ionisation sont les deux processus prépondérants.

La mesure des sections efficaces associées à des productions de fragments neutres en distinguant atomes d'hydrogène et molécules de dihydrogène a été réalisée pour les collisions entre un ion moléculaire  $\text{H}_3^+$  et un atome d'hélium. Outre l'importance de ces résultats pour l'analyse des données sur la fragmentation d'agrégats, nous avons pour la première fois séparé les canaux de dissociation après capture électronique : le canal de dissociation à deux corps  $\text{H}_2 + \text{H}$  est plus important que celui de la dissociation à trois corps  $\text{H} + \text{H} + \text{H}$ . Le rapport de branchement mesuré est sensiblement différent de celui obtenu pour des collisions avec des électrons libres.

L'identification de l'ensemble des fragments, chargés et neutres, permet de déterminer les

états excités possibles conduisant à la dissociation observée, et par conséquent d'estimer l'énergie déposée. En effet, les caractéristiques temporelles de la collision conduisent à une description de l'excitation de la molécule en terme de transition de Franck-Condon et permettent, à l'aide des courbes de potentiel des états électroniques des molécules, d'estimer l'énergie déposée sur la molécule au cours de la collision. Les mesures de sections efficaces des canaux de destruction de la molécule de  $H_2$  dans le cadre de collision avec un atome d'hélium (50-60 keV/u) font apparaître que la gamme d'énergie déposée dans la molécule est importante, de quelques eV à plusieurs dizaines d'électronvolts.

Le dispositif expérimental a été modifié afin de réaliser des mesures de sections efficaces de production d'ions par impact de protons ou d'atomes d'hydrogène rapides sur des molécules d'eau. Les résultats montrent que par impact de protons, la production en ions de la cible d'eau dépend de l'état de charge final du projectile et par conséquent de la nature de l'interaction (capture électronique ou ionisation directe). Avec des atomes d'hydrogène, la production en ions est indépendante du changement de charge du projectile au cours de la collision : les états d'excitation de la molécule d'eau ne dépendent pas des excitations électroniques que peut subir le projectile.

L'ensemble de ces travaux sur des molécules ou ions moléculaires ont été réalisés pour affiner l'analyse de la fragmentation des agrégats. Toutefois, ces résultats présentent à eux seuls un intérêt pour la compréhension des processus résultant de l'interaction particules-matière. Cette étude pourrait d'ailleurs être complétée en la comparant avec la dissociation induite par interaction avec un électron.

Dans le cadre de la collision agrégat-atome, la mesure de l'état de charge est une source d'informations sur l'étape de collision. Les sections efficaces de différents processus (capture électronique, dissociation, ionisation et multi-ionisation) ont été déterminées pour des agrégats incidents de différentes tailles. Les évolutions des sections efficaces des différents canaux sont de deux types : d'une part, les sections efficaces correspondant à une destruction du coeur ionique (capture, dissociation du coeur sans ionisation), qui sont indépendantes de la taille de l'agrégat, d'autre part les sections efficaces des autres canaux (l'atome d'hélium n'a pas interagi avec le coeur ionique mais avec une ou plusieurs molécules  $H_2$ ) qui augmentent avec la taille de l'agrégat. L'évolution de ces sections efficaces avec la taille de l'agrégat est qualitativement bien décrite par un modèle géométrique simple construit sur l'hypothèse d'interaction de l'atome avec une ou plusieurs molécules de l'agrégat.

A l'issue de l'étape de collision, l'agrégat, dont certaines molécules sont excitées voire ionisées, se fragmente. Les canaux de destruction dépendent d'une part de l'état de charge du système, d'autre part de l'état électronique de ou des entités moléculaires excitées de l'agrégat. Un des faits marquants que l'on observe sur l'ensemble des données est la diversité de la taille

de l'agrégat résiduel. Cet aspect a été étudié sur les cas particuliers suivants : ionisation d'une seule molécule, deux, trois molécules et excitation sans ionisation. Si au moins une des molécules de l'agrégat a subi une ionisation, les entités moléculaires chargées se repoussent par répulsion coulombienne induisant ainsi la destruction de l'agrégat incident. On constate que l'agrégat résiduel est généralement de petite taille : il a donc perdu plusieurs molécules de dihydrogène. Cependant il ne les perd pas toutes de manière systématique. Par exemple, après ionisation d'une seule molécule en un ion  $\text{H}_2^+$ , la probabilité de perte de toutes les molécules décroît quand la taille de l'agrégat augmente. Nous avons d'autre part montré que la perte de molécules est plus importante après ionisation d'une seule molécule de l'agrégat dans un état dissociatif ( $\text{H}^+ + \text{H}$ ) : un atome d'hydrogène créé semble induire de profondes perturbations sur l'ensemble de l'agrégat. Par ailleurs, la formation d'ions  $\text{H}_3^+$  dans l'agrégat après la collision a été mise en évidence. Elle résulte d'une réaction entre un ion  $\text{H}_2^+$  (créé au cours de l'étape de collision) et une autre molécule de dihydrogène de l'agrégat. Dans ce cas, on observe également un agrégat résiduel mais il est de petite taille.

Si les agrégats excités n'ont pas subi d'ionisation, la distribution en taille des agrégats résiduels présente une structure bimodale. Cette structure pourrait résulter d'excitations différentes. Une excitation vibrationnelle ou électronique (dans un état non ionisé et non dissociatif) d'une ou plusieurs molécules de dihydrogène pourrait induire la perte d'une, de deux ou de trois molécules de l'agrégat. Par contre, l'excitation électronique (sans ionisation) dans un état dissociatif d'au moins une molécule de l'agrégat pourrait conduire à la perte d'un grand nombre de molécules dans l'agrégat.

Les distributions en taille de l'ensemble des fragments chargés - les agrégats résiduels - présentent des caractéristiques (lois d'échelle et de puissance) qui conduisent à développer une approche statistique de la fragmentation des agrégats d'hydrogène. Ces observations amènent à rechercher, dans la fragmentation de ces systèmes de taille finie, des signatures d'un comportement critique et d'un changement d'état thermodynamique.

La comparaison des données expérimentales avec un modèle de percolation de lien apporte des informations complémentaires allant dans le sens de la mise en évidence d'un comportement critique. Les corrélations entre la taille moyenne du plus gros fragment ( $\langle P_{max} \rangle$ ), ou ses fluctuations, et la multiplicité ont, qualitativement, la même forme que celles observées pour le modèle de percolation de lien à 3 dimensions connu pour présenter un comportement critique. Une comparaison quantitative avec des systèmes de même taille montre toutefois quelques différences. La prise en compte de la spécificité des agrégats moléculaires vis-à-vis des liaisons intra et intermoléculaires donne lieu à de meilleurs accords quantitatifs. Cependant des désaccords subsistent, en particulier la fragmentation des agrégats d'hydrogène ne peut être pleinement interprétée en terme de transition de percolation.

Les différences observées avec une transition de percolation de lien conduisent à rechercher la courbe calorique associée au phénomène de fragmentation. En effet, l'évolution de la température du système en fonction de l'énergie pourrait permettre de signer un changement d'état thermodynamique d'un système fini.

Dans une première étape, l'énergie de l'agrégat excité après la collision a été déterminée pour chaque événement de fragmentation. Ceci a été réalisé à la suite de l'identification des processus conduisant aux différents fragments observés. Les distributions en taille des fragments chargés ont ensuite été déterminées en fonction de l'énergie déposée. Pour de faibles dépôts d'énergie, elles présentent une structure bimodale, tandis que pour des dépôts d'énergie plus importants la distribution est limitée à des fragments de petite taille. On observe une distribution en loi de puissance pour toute une gamme de dépôts d'énergie intermédiaires. Ces distributions peuvent être ajustées par une loi de Fisher.

Dans une deuxième étape, pour une gamme en énergie donnée, la température de l'agrégat excité a été estimée à partir de la forme de la distribution en taille des agrégats résiduels. En effet, dans ses travaux, A. Bonasera a établie une relation entre la loi de Fisher à la température initiale. La distribution en taille des fragments a été calculée par une méthode de dynamique moléculaire pour la fragmentation d'un système de cent constituants initialement à l'équilibre à une température donnée.

L'ensemble des courbes caloriques obtenues présentent les caractéristiques d'un changement d'état thermodynamique du premier ordre : la température relative croît avec l'énergie, excepté pour une gamme en énergie comprise entre 20 et 80 eV où la température reste constante. Ces observations semblent mettre en évidence, pour la fragmentation des agrégats d'hydrogène, un changement d'état, lié à la quantité d'énergie déposée, entre un état agrégat et un état où les entités moléculaires ne sont plus en interaction.

La mise en évidence d'un comportement critique a été reconsidérée à la suite de l'estimation de la température et de l'énergie. Les distributions en taille présentent une loi de puissance pour l'ensemble des énergies correspondant à la transition. De plus, pour des températures proches de la température de transition,  $\langle P_{max} \rangle$  diminue fortement et ses fluctuations présentent un maximum. Aussi, l'ensemble de ces observations vont dans le sens de la première mise en évidence expérimentale, pour un système de taille finie, d'un comportement critique associé à un changement d'état du premier ordre.

Ce résultat essentiel de ce mémoire de thèse n'était pas envisageable il y a quelques années. Il a abouti grâce à une analyse fine des données expérimentales portant sur la fragmentation des agrégats d'hydrogène chargés, mais également grâce aux nombreux développements théoriques de ces dernières années autour de l'étude des transitions de phase de systèmes de taille finie.

# Annexe A

## Annexe du chapitre 4

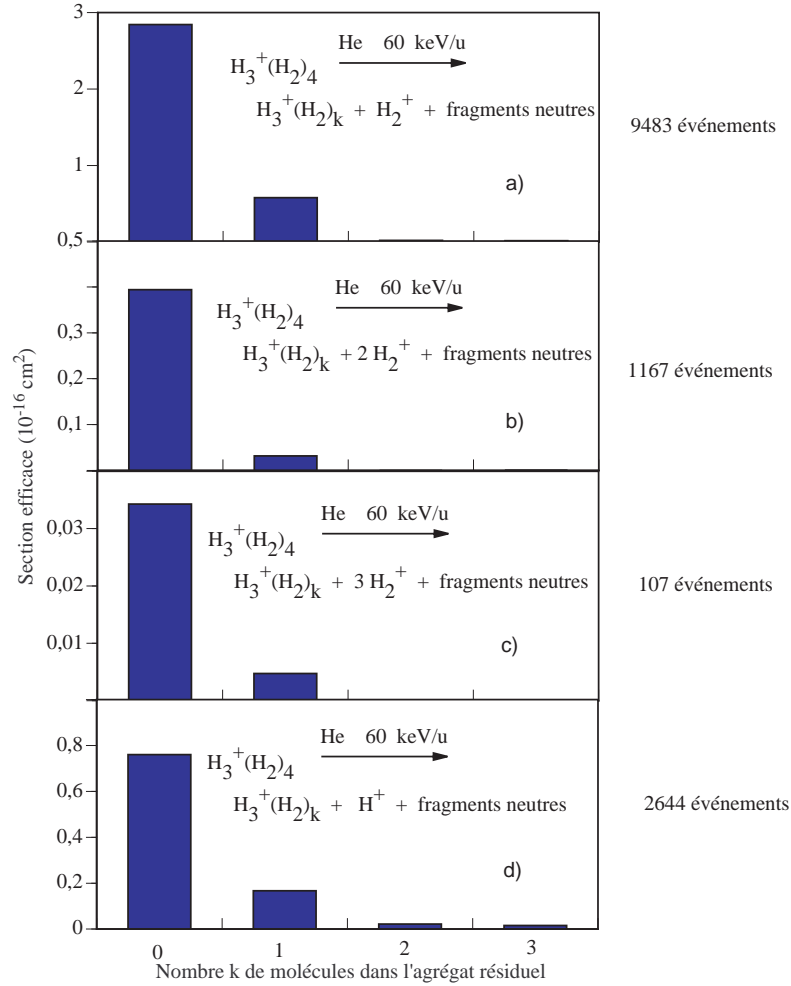


FIG. A.1: Sections efficaces, en fonction du nombre k de molécules  $\text{H}_2$  dans l'agrégat résiduel, des différents canaux de fragmentation de l'agrégat  $\text{H}_3^+(\text{H}_2)_4$  avec production de a) un, b) deux, c) trois ions moléculaires  $\text{H}_2^+$ , d) un proton.

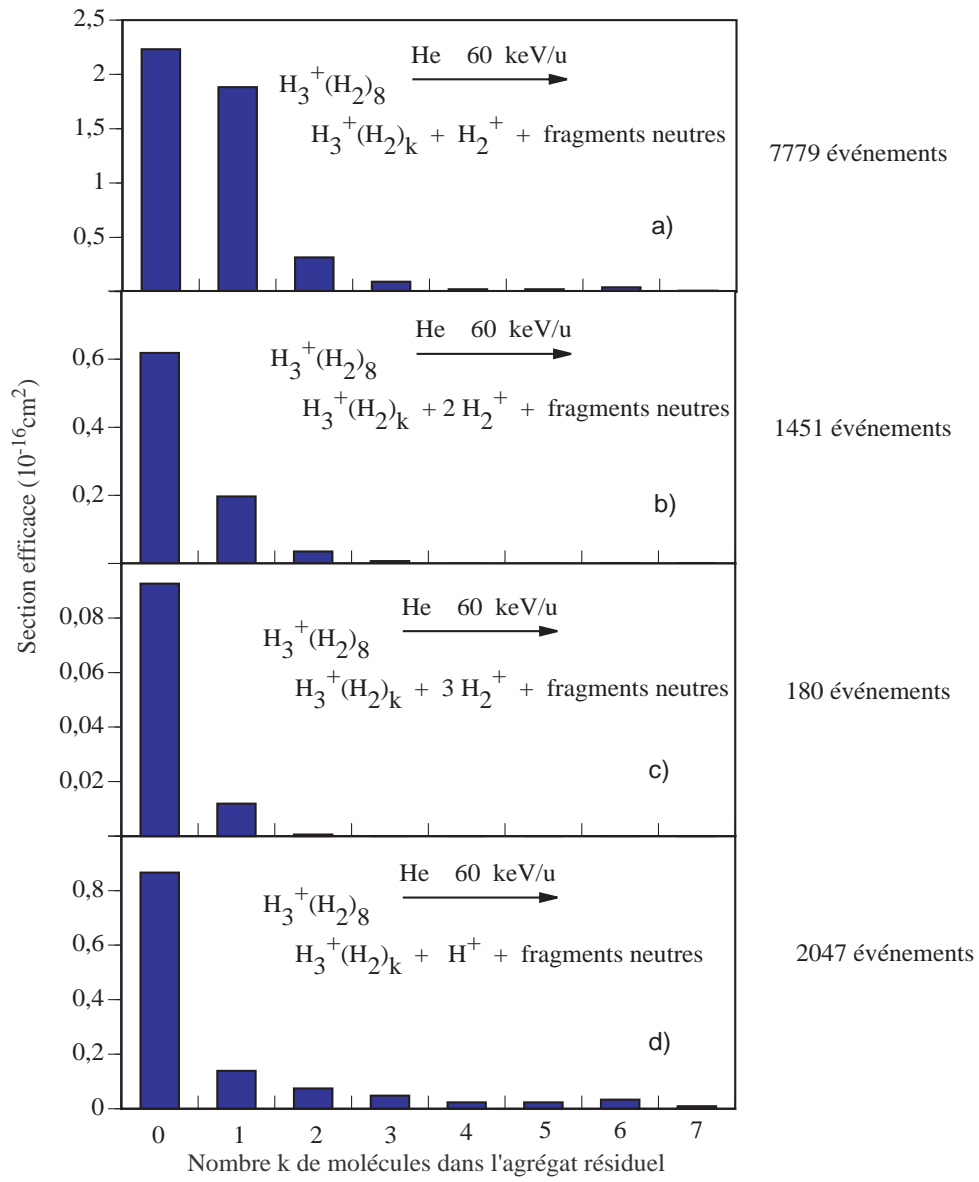


FIG. A.2: Sections efficaces, en fonction du nombre  $k$  de molécules  $\text{H}_2$  dans l'agrégat résiduel, des différents canaux de fragmentation de l'agrégat  $\text{H}_3^+(\text{H}_2)_8$  avec production de a) un, b) deux, c) trois ions moléculaires  $\text{H}_2^+$ , d) un proton.

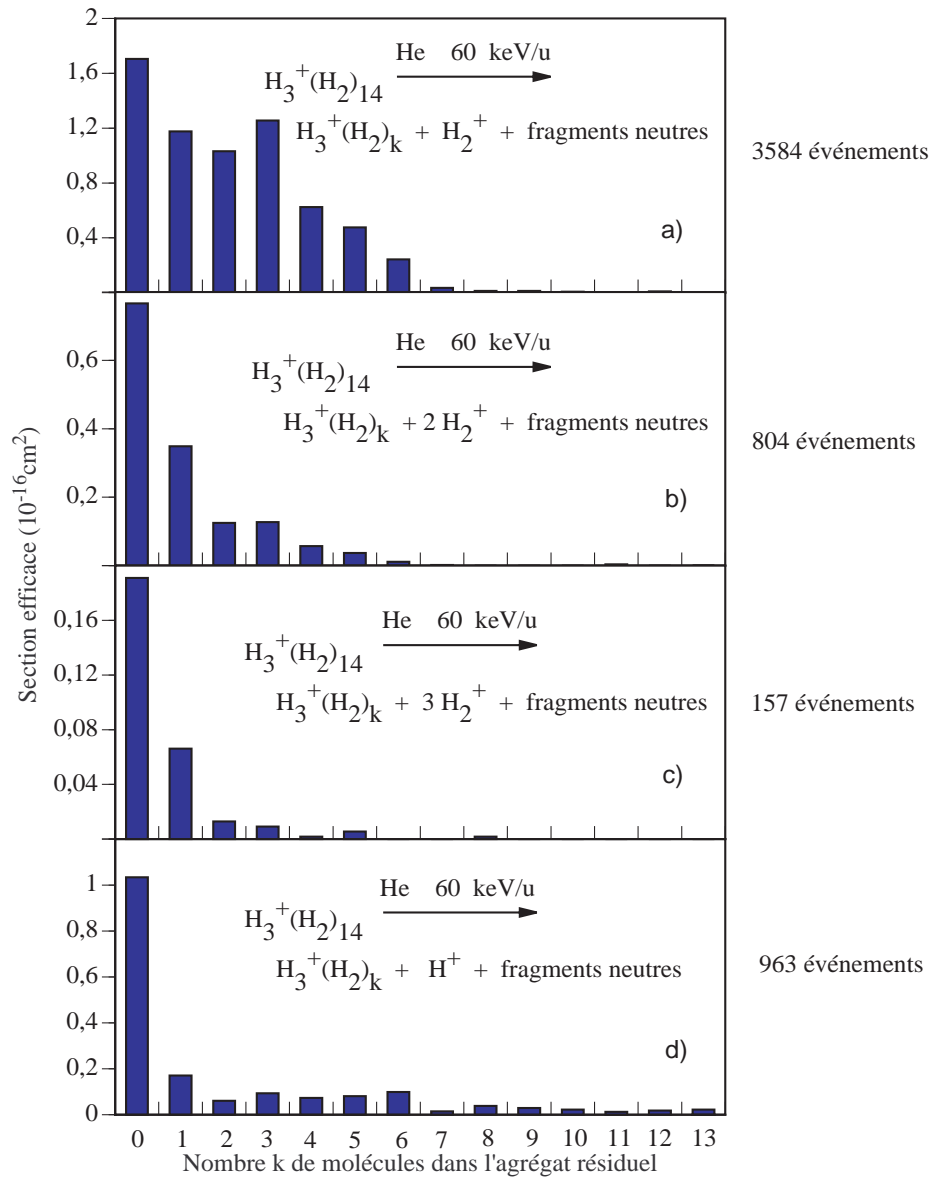


FIG. A.3: Sections efficaces, en fonction du nombre  $k$  de molécules  $\text{H}_2$  dans l'agrégat résiduel, des différents canaux de fragmentation de l'agrégat  $\text{H}_3^+(\text{H}_2)_{14}$  avec production de a) un, b) deux, c) trois ions moléculaires  $\text{H}_2^+$ , d) un proton.